# Offenlegungsschrift

(51) Int. Cl.5:

6 7 D 2 3 9

### DEUTSCHLAND

DE 43 13 413 A 1

C 07 D 239/60 C 07 D 251/26 C 07 D 405/12



**DEUTSCHES** 

**PATENTAMT** 

Offenlegungstag:

P 43 13 413.0

Anmeldetag: 23. 4.93

C 07 D 417/12 C 07 D 413/12 27. 10. 94 C 07 D 413/14

C 07 D 401/12 A 01 N 43/54

C 07 D 409/12 C 07 D 491/048

C 07 D 403/12

A 01 N 43/66

Aktenzeichen:

// C07D 521/00,333/24,307/54 (C07D 405/12,239:60,251:26,307:54) (C07D 409/12,239:60,251:26,333:24) (C07D 491/048,239:00, 307:00,311:00) (C07D 403/12,239:00,251:26,231:12,233:64) (C07D 417/12,277:30) (C07D 413/12, 263:34)C07D 401/12

(71) Anmelder:

BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

### (72) Erfinder:

Baumann, Ernst, Dr., 67373 Dudenhofen, DE; Rheinheimer, Joachim, Dr., 67063 Ludwigshafen, DE; Vogelbacher, Uwe Josef, Dr., 67071 Ludwigshafen, DE; Bratz, Matthias, Dr., 67346 Speyer, DE; Meyer, Norbert, Dr., 68526 Ladenburg, DE; Gerber, Matthias, Dr., 67117 Limburgerhof, DE; Walter, Helmut, Dr., 67283 Obrigheim, DE: Rademacher, Wilhelm, Dr., 67117 Limburgerhof, DE; Westphalen, Karl-Otto, Dr., 67346 Speyer, DE

1A01N43/54 / hu ] co 70 69/712

- (A) 3-(Het)aryloxy(thio)-Carbonsäurederivate, Verfahren und Zwischenprodukte zu ihrer Herstellung
- 3-(Het)aryloxy(thio)-Carbonsäure-derivate der allg. Formel

$$R^{6} = Z - C - CH - Y - N - X$$

$$R^{5} = X$$

$$R^{5} = X$$

$$R^{3}$$

in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

(a) Wasserstoff;

(b) eine Succinylimidoxygruppe;

(c) ein über ein Stickstoffatom verknüpfter, ggf. substituierter 5gliedriger Heteroaromat;

(d) ein Rest

- (O) mNR7R8

(m = 0, 1)

in dem R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> die folgende Bedeutung haben: Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Cycloalkyl oder Phenyl;

 ${\sf R}^7$  und  ${\sf R}^8$  gemeinsam eine zu einem Ring geschlossene, optionell substituierte C<sub>a</sub>-C<sub>7</sub>-Alkylenkette oder gemeinsam eine zu einem Ring geschlossene, optionell substituierte C3-C8-Alkylenkette mit einem Heteroatom, ausgewählt aus der Gruppe Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff;

(e) R1 ferner eine Gruppe

in der R<sup>9</sup> für Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Halogenalkyl, Alkenyl oder Alkinyl steht;

(f) einen Rest OR<sup>10</sup>, worin R<sup>10</sup> bedeutet:

Wasserstoff, ein Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumkation;

gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl oder Alkinyl;

ein gegebenenfalls substituierter Phenylrest oder ein über ein Stickstoffatom verknüpfter gegebenenfalls substituierter 5gliedriger Heteroaromat, enthaltend ein bis drei Stickstoffatome:

eine Gruppe

$$-$$
N= $C < R^{11}$ 

worin R<sup>11</sup> und R<sup>12</sup> bedeuten:

Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Cycloalkyl oder Phenyl, jeweils gegebenenfalls substituiert; oder R11 und R12 bilden gemeinsam eines C3-C12-Alkylenkette, welche ein bis drei C1-C4-Alkylgruppen tragen ...

### Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft 3-(Het)arylox :: hio)-Carbonsäurederivate der allgemeinen Formel I

in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:  $\mathbf{R}^1$ 

a) Wasserstoff;

15

25

30

35

40

45

50

55

60

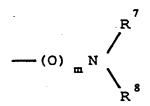
65

b) eine Succinylimidoxygruppe;

c) ein über ein Stickstoffatom verknüpfter 5gliedriger Heteroaromat, enthaltend zwei bis drei Stickstoffatome, welcher ein bis zwei Halogenatome und/oder ein bis zwei der folgenden Reste tragen kann:

 $C_1 - C_4$ -Alkyl,  $C_1 - C_4$ -Halogenalkyl,  $C_1 - C_4$ -Alkoxy,  $C_1 - C_4$ -Halogenalkoxy und/oder  $C_1 - C_4$ -Alkylthio;

d) einen Rest



in dem in für 0 oder 1 steht und R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup>, die gleich oder unterschiedlich sein können, die folgende Bedeutung haben:

Wasserstoff;

C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkinyl, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, wobei diese Reste jeweils ein bis fünf

Halogenatome und/oder ein bis zwei der folgenden Gruppen tragen können:

 $C_1-C_4$ -Alkoxy,  $C_3-C_6$ -Alkenyloxy,  $C_3-C_6$ -Alkinyloxy,  $C_1-C_4$ -Alkylthio,  $C_3-C_6$ -Alkenylthio,  $C_3-C_6$ -Alkenylthio,  $C_3-C_6$ -Alkenylthio,  $C_3-C_6$ -Alkenylcarbonyl,  $C_3-C_6$ -Alkenylcarbonyl,  $C_3-C_6$ -Alkinylcarbonyl,  $C_3-C_6$ -Alkoxycarbonyl,  $C_3-C_6$ -Alkinyloxycarbonyl,  $C_3-C_6$ -Alkinyloxycarbonyl,  $C_1-C_4$ -Alkylamino, Cyclo- $C_1-C_6$ -Alkyl, Phenyl, ein oder mehrfach durch Halogen, Nitro, Cyano,  $C_1-C_4$ -Alkyl,  $C_1-C_4$ -Alkoxy,  $C_1-C_4$ -Halogenalkoxy oder  $C_1-C_4$ -Alkylthio substituiertes Phenyl; Phenyl, das durch einen oder mehrere der folgenden Reste substituiert sein kann: Halogen, Nitro, Cyano,  $C_1-C_4$ -Alkyl,  $C_1-C_4$ -Halogenalkoxy oder  $C_1-C_4$ -Alkyl,  $C_1-C_4$ -Alkyl,  $C_1-C_4$ -Alkoxy,  $C_1-C_4$ -Alkoxy,  $C_1-C_4$ -Alkoxy oder  $C_1-C_4$ -Alkyl, oder

 $R^7$  und  $R^8$  gemeinsam eine zu einem Ring geschlossene, optionell substituierte  $C_4-C_7$ -Alkylenkette oder gemeinsam eine zu einem Ring geschlossene, optionell substituierte  $C_3-C_6$ -Alkylenkette mit einem Hete-

roatom, ausgewählt aus der Gruppe Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff;

e) R1 ferner eine Gruppe

in der  $R^9$  für  $C_1-C_4$ -Alkyl, Phenyl, ein- oder mehrfach durch Halogen, Nitro, Cyano,  $C_1-C_4$ -Alkyl,  $C_1-C_4$ -Halogenalkyl,  $C_1-C_4$ -Alkoxy,  $C_1-C_4$ -Halogenalkoxy oder  $C_1-C_4$ -Akylthio substituiertes Phenyl,  $C_1-C_4$ -Halogenalkyl,  $C_3-C_6$ -Alkenyl oder  $C_3-C_6$ -Alkinyl steht, p die Werte 1, 2, 3 oder 4 und k die Werte 0, 1 oder 2 annehmen kann;

f) einen Rest OR<sup>10</sup>, worin R<sup>10</sup> bedeutet:

i) Wasserstoff, ein Alkalimetallkation, das Äquivalent eines Erdalkalimetallkations, das Ammoniumkation oder ein organisches Ammoniumion;

ii) eine  $C_3 - C_{12}$ -Cycloalkylgruppe, welche ein bis drei  $C_1 - C_4$ -Alkylreste tragen kann;

iii) eine  $C_1 - C_{10}$ -Alkylgruppe, welche ein bis fünf Halogenatome und/oder einen der folgenden Reste tragen kann:

 $C_1-C_4$ -Alkoxy,  $C_1-C_4$ -Alkylthio, Cyano,  $C_1-C_8$ -Alkylcarbonyl,  $C_3-C_{12}$ -Cycloalkyl,  $C_1-C_8$ -Alkoxycarbonyl, Phenyl, Phenoxy oder Phenylcarbonyl, wobei die aromatischen Reste ihrerseits jeweils ein bis fünf Halogenatome und/oder ein bis drei der folgenden Reste tragen können:

 $C_1 - C_4$ -Alkyl,  $C_1 - C_4$ -Halogenalkyl,  $C_1 - C_4$ -Alkoxy,  $C_1 - C_4$ -Halogenalkoxy und/oder  $C_1 - C_4$ -Alkylthio:

iv) eine C<sub>1</sub>—C<sub>10</sub>-Alkylgruppe, welche ein bis fünf Halogenatome tragen kann und einen der folgenden Reste trägt ein 5gliedriger Heteroaromat, enthaltend ein bis drei Stickstoffatome, oder ein 5gliedriger Heteroaromat enthaltend ein Stickstoffatom und ein Sauerstoff- oder Schwefelatom, welche ein bis vier Halogenatome und/oder ein bis zwei der folgenden Reste tragen können:

 $C_1 - C_4$ -Alkyl,  $C_1 - C_4$ -Halogenalkyl,  $C_1 - C_4$ -Alkoxy,  $C_1 - C_4$ -Halogenalkoxy und/oder  $C_1 - C_4$ -Alkylthio:

v) eine  $C_2 - C_6$ -Alkylgruppe, welche in der 2-Position einen der folgenden Reste trägt:  $C_1 - C_6$ -Alkoxyimino,  $C_3 - C_6$ -Alkenyloxyimino,  $C_3 - C_6$ -Halogenalkenyloxyimino oder Benzyloxyimino;

vi) eine C<sub>3</sub>—C<sub>6</sub>-Alkenyl- oder eine C<sub>3</sub>—C<sub>6</sub>-Alkinylgruppe, wobei diese Gruppen ihrerseits ein bis fünf Halogenatome tragen können;

vii) ein Phenylrest, welcher ein bis fünf Halogenatome und/oder ein bis drei der folgenden Reste tragen kann:

 $C_1 - C_4$ -Alkyl,  $C_1 - C_4$ -Halogenalkyl,  $C_1 - C_4$ -Alkoxy,  $C_1 - C_4$ -Halogenalkoxy und/oder  $C_1 - C_4$ -Alkylthio:

viii) ein über ein Stickstoffatom verknüpfter 5gliedriger Heteroaromat, enthaltend ein bis drei Stickstoffatome, welcher ein bis zwei Halogenatome und/oder ein bis zwei der folgenden Reste tragen kann:  $C_1-C_4$ -Alkyl,  $C_1-C_4$ -Halogenalkyl,  $C_1-C_4$ -Alkoxy,  $C_1-C_4$ -Alkoxy,  $C_1-C_4$ -Alkylthio;

ix) eine Gruppe

 $--N = C <_{R}^{R^{11}}$ 

worin R<sup>11</sup> und R<sup>12</sup>, die gleich oder verschieden sein können, bedeuten:

 $C_1 - C_{10}$ -Alkyl,  $C_3 - \tilde{C}_6$ -Alkenyl,  $C_3 - C_6$ -Alkinyl,  $C_3 - C_7$ -Cycloalkyl, wobei diese Reste einen  $C_1 - C_4$ -Alkoxy-,  $C_1 - C_4$ -Alkylthio und/oder einen Phenylrest tragen können;

Phenyl, das durch einen oder mehrere der folgenden Reste substituiert sein kann:

Halogen, Nitro, Cyano,  $C_1 - C_4$ -Alkyl,  $C_1 - C_4$ -Halogenalkyl,  $C_1 - C_4$ -Alkoxy,  $C_1 - C_4$ -Halogenalkoxy oder  $C_1 - C_4$ -Alkylthio;

oder  $R^{11}$  und  $R^{12}$  bilden gemeinsam eine  $C_3 - C_{12}$ -Alkylenkette, welche ein bis drei  $C_1 - C_4$ -Alkylgruppen tragen kann;

g) oder R1 bildet einen Rest

in dem R13 bedeutet:

 $C_1-C_4$ -Alkyl,  $C_3-C_6$ -Alkenyl,  $C_3-C_6$ -Alkinyl,  $C_3-C_7$ -Cycloalkyl, wobei diese Reste einen  $C_1-C_4$ -Alkoxy-,  $C_1-C_4$ -Alkylthio und/oder einen Phenylrest tragen können;

Phenyl, das durch ein bis fünf Halogenatome und/oder durch ein bis drei der folgenden Reste substituiert sein kann:

Halogen, Nitro, Cyano,  $C_1 - C_4$ -Alkyl,  $C_1 - C_4$ -Halogenalkyl,  $C_1 - C_4$ -Alkoxy,  $C_1 - C_4$ -Halogenalkoxy oder  $C_1 - C_4$ -Alkylthio;

 $R^2$  Halogen,  $C_1 - C_4$ -Alkyl,  $C_1 - C_4$ -Halogenalkyl,  $C_1 - C_4$ -Alkoxy,  $C_1 - C_4$ -Halogenalkoxy oder  $C_1 - C_4$ -Alkylthio:

 $R^2$  Halogen,  $C_1 - C_4$ -Alkyl,  $C_1 - C_4$ -Halogenalkyl,  $C_1 - C_4$ -Alkoxy,  $C_1 - C_4$ -Halogenalkoxy oder  $C_1 - C_4$ -Alkylthio;

X Stickstoff oder CR14, wobei R14 Wasserstoff bedeutet oder zusammen mit R3 eine 3- bis 4-gliedrige Alkylenoder Alkenylenkette bildet, in der jeweils eine Methylengruppe durch Sauerstoff ersetzt ist;

R<sup>3</sup> Halogen,  $C_1 - C_4$ -Alkyl,  $C_1 - C_4$ -Halogenalkyl,  $C_1 - C_4$ -Alkoxy,  $C_1 - C_4$ -Halogenalkoxy,  $C_1 - C_4$ -Alkylthio oder R<sup>3</sup> ist mit R<sup>14</sup> wie oben angegeben zu einem 5- oder 6gliedrigen Ring verknüpft;

 $R^4$  eine  $C_1 - C_{10}$ -Alkylgruppe, welche ein bis fünf Halogenatome und/oder einen der folgenden Reste tragen kann:  $C_1 - C_4$ -Alkoxy,  $C_1 - C_4$ -Alkylthio, Cyano,  $C_1 - C_8$ -Alkylcarbonyl,  $C_1 - C_8$ -Alkoxycarbonyl, Phenyl, Phen

45

50

10

15

20

25

30

35

40

noxy oder Phenylcarbonyl, wobei die Phenylreste ihrerseits ein bis fünf Halogenatome und/oder einen bis drei der folgenden Reste tragen können:  $C_1-C_4$ -Alkyl,  $C_1-C_4$ -Halogenalkyl,  $C_1-C_4$ -Alkoxy,  $C_1-C_4$ -Halogenalkoxy und/oder  $C_1-C_4$ -Alkylthio;

eine  $C_1-C_{10}$ -Alkylgruppe, welche ein bis fünf Halogenatome tragen kann und einen der folgenden Reste trägt: ein fünf gliedriger Heteroaromat, enthaltend ein bis drei Stickstoffatome und/oder ein Schwefel- oder Sauerstoffatom, welcher ein bis vier Halogenatome und/oder einen bis zwei der folgenden Reste tragen kann:  $C_1-C_4$ -Alkyl,  $C_1-C_4$ -Halogenalkyl,  $C_1-C_4$ -Alkoxy,  $C_1-C_4$ -Halogenalkyl,  $C_1-C_4$ -Alkylthio und/oder Phenyl; eine  $C_3-C_{12}$ -Cycloalkyl- oder  $C_3-C_{12}$ -Cycloalkenylgruppe, die ein Sauerstoff- oder Schwefelatom enthalten kann und ein bis fünf Halogenatome und/oder einen der folgenden Reste tragen kann:

 $C_1-C_4$ -Alkyl,  $C_1-C_4$ -Alkoxy,  $C_1-C_4$ -Alkylthio, Cyano,  $C_1-C_8$ -Alkylcarbonyl,  $C_1-C_8$ -Alkoxycarbonyl, Phenoxy oder Phenylcarbonyl, wobei die Phenylreste ihrerseits ein bis fünf Halogenatome und/oder einen bis drei der folgenden Reste tragen können:  $C_1-C_4$ -Alkyl,  $C_1-C_4$ -Halogenalkyl,  $C_1-C_4$ -Alkoxy,  $C_1-C_4$ -Halogen-

alkoxy und/oder C<sub>1</sub> -- C<sub>4</sub>-Alkylthio;

eine  $C_3-C_6$ -Alkenyl- oder eine  $C_3-C_6$ -Alkinylgruppe, welche jeweils ein bis fünf Halogenatome und/oder einen der folgenden Reste tragen kann:  $C_1-C_4$ -Alkyl,  $C_1-C_4$ -Alkoxy,  $C_1-C_4$ -Alkylthio, Cyano,  $C_1-C_8$ -Alkylcarbonyl,  $C_1-C_8$ -Alkoxycarbonyl, Phenoxy oder Phenylcarbonyl, wobei die Phenylreste ihrerseits ein bis fünf Halogenatome und/oder einen bis drei der folgenden Reste tragen können:  $C_1-C_4$ -Alkyl,  $C_1-C_4$ -Halogenalkyl,  $C_1-C_4$ -Alkoxy,  $C_1-C_4$ -Halogenalkoxy und/oder  $C_1-C_4$ -Alkylthio;

ein fünf- oder sechsgliedriger Heteroaromat, enthaltend ein bis drei Stickstoffatome und/oder ein Schwefeloder Sauerstoffatom, welcher ein bis vier Halogenatome und/oder einen bis zwei der folgenden Reste tragen kann:  $C_1-C_4$ -Alkyl,  $C_1-C_4$ -Halogenalkyl,  $C_1-C_4$ -Alkoxy,  $C_1-C_4$ -Halogenalkoxy,  $C_1-C_4$ -Alkylthio, Phenyl, Phenoxy oder Phenylcarbonyl, wobei die Phenylreste ihrerseits ein bis fünf Halogenatome und/oder einen bis drei der folgenden Reste tragen können:  $C_1-C_4$ -Alkyl,  $C_1-C_4$ -Halogenalkyl,  $C_1-C_4$ -Alkoxy,  $C_1-C_4$ -Halogen-

alkoxy und/oder C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>-Alkylthio;

Phenyl oder Naphthyl, die durch einen oder mehrere der folgenden Reste substituiert sein können: Halogen, Nitro, Cyano, Hydroxy, C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy, Phenoxy, C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkylthio, Amino, C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkylamino oder C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Dialkylamino;

R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> bilden zusammen mit dem benachbarten Kohlenstoffatom einen 3- bis 8gliedrigen Ring, der ein Sauerstoff- oder Schwefelatom enthalten kann und einen bis drei der folgenden Reste tragen kann: C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Al-

kyl, Halogen, C<sub>1</sub> – C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub> – C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub> – C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy und/oder C<sub>1</sub> – C<sub>4</sub>-Akylthio;

R<sup>5</sup> Wasserstoff,  $C_1 - C_4$ -Alkyl,  $C_3 - C_6$ -Alkenyl,  $C_3 - C_6$ -Alkinyl,  $C_3 - C_7$ -Cycloalkyl,  $C_1 - C_4$ -Halogenalkyl,  $C_1 - C_4$ -Alkoxyalkyl,  $C_1 - C_4$ -Alkylthioalkyl, Phenyl oder R<sup>5</sup> ist mit R<sup>4</sup> wie oben angegeben zu einem 3- bis 8gliedrigen Ring verknüpft;

R<sup>6</sup> Phenyl oder Naphthyl, die jeweils durch einen oder mehrere der folgenden Reste substituiert sein können: Halogen, Nitro, Cyano, Hydroxy, Amino,  $C_1 - C_4$ -Alkyl,  $C_1 - C_4$ -Halogenalkyl,  $C_1 - C_4$ -Alkoxy,  $C_1 - C_4$ -Halogen-

alkoxy, Phenoxy,  $C_1 - C_4$ -Alkylthio,  $C_1 - C_4$ -Alkylamino oder  $C_1 - C_4$ -Dialkylamino;

ein fünf- oder sechsgliedriger Heteroaromat, enthaltend ein bis drei Stickstoffatome und/oder ein Schwefeloder Sauerstoffatom, welcher ein bis vier Halogenatome und/oder einen bis zwei der folgenden Reste tragen kann:  $C_1 - C_4$ -Alkyl,  $C_1 - C_4$ -Halogenalkyl,  $C_1 - C_4$ -Alkoxy,  $C_1 - C_4$ -Alkoxy,  $C_1 - C_4$ -Alkylthio, Phenoxy oder Phenylcarbonyl, wobei die Phenylreste ihrerseits ein bis fünf Halogenatome und/oder einen bis drei der folgenden Reste tragen können:  $C_1 - C_4$ -Alkyl,  $C_1 - C_4$ -Alkyl,  $C_1 - C_4$ -Alkylthio;

Y Schwefel oder Sauerstoff oder eine Einfachbindung;

Z Schwefel oder Sauerstoff.

Im Stand der Technik, z. B. EP-A 347 811, EP-A 400 741, EP-A 409 368, EP-A 481 512, EP-A 517 215 und in der älteren deutschen Anmeldung P 41 42 570 vom 21.1291 werden ähnliche Carbonsäurederivate beschrieben. Unter anderem werden auch 3-Alkoxyderivate beschrieben, nicht jedoch 3-(Het)aryloxy(thio)Carbonsäurederivate. Die herbizide und/oder bioregulatorische Wirkung und Selektivität der bekannten Verbindungen ist jedoch nicht immer befriedigend.

Der Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, Verbindungen mit verbesserter Selektivität und/oder biologi-

scher Wirkung bereit zustellen.

Es wurde nun gefunden, daß die eingangs definierten 3-(Het)aryloxy(thio)-Carbonsäurederivate ausgezeichnete herbizide und pflanzenwachstumsregulierende Eigenschaften haben.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen geht aus von den Epoxiden IV, die man in allgemein bekannter Weise aus den Aldehyden bzw. Ketonen II,

60

45

wie z. B. in J. March, Advanced Organic Chemistry, 2nd ed., 1983, S. 862 beschrieben, oder aus den Olefinen III, wie z. B. ibid, S. 750 beschrieben, erhält.

3-(Het)aryl-oxy(thio)-Carbonsaurederivate der allgemeinen Formel VI können hergestellt werden, indem man die Epoxide der allgemeinen Formel IV mit (Het)arylthio- oder (Het)aryloxyverbindungen der allgemeinen Formel V, in der R<sup>6</sup> und Z die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben, zur Reaktion bringt.

Dazu werden Verbindungen der allgemeinen Formel IV mit einem Überschuß der Verbindungen der Formel V, z. B. mit 1,2 bis 7, bevorzugt 2-5 Moläquivalenten V, auf eine Temperatur von 50-200°C, bevorzugt 80-150°C erhitzt. Die Reaktion kann auch in Gegenwart eines Verdünnungsmittels erfolgen. Zu diesem Zweck können sämtliche gegenüber den verwendeten Reagenzien inerte Lösungsmittel verwendet werden.

Beispiele für solche Lösungsmittel beziehungsweise Verdünnungsmittel sind Wasser, aliphatische, alicyclische und aromatische Kohlenwasserstoffe, die jeweils gegebenenfalls chloriert sein können, wie zum Beispiel Hexan, Oyclohexan, Petrolether, Ligroin, Benzol, Toluol, Xylol, Methylenchlorid, Chloroform, Kohlenstofftetrachlorid, Ethylenchlorid und Trichlorethylen, Ether, wie zum Beispiel Diisopropylether, Dibutylether, Propylenoxid, Dioxan und Tetrahydrofuran, Ketone, wie zum Beispiel Aceton, Methylethylketon, Methylisopropylketon und Methylisobutylketon, Nitrile, wie zum Beispiel Acetonitril und Propionitril, Alkohole, wie zum Beispiel Methanol, Ethanol, Isopropanol, Butanol und Ethylenglycol, Ester, wie zum Beispiel Ethylacetat und Amylacetat, Säureamide, wie zum Beispiel Dimethylformamid und Dimethylacetamid, Sulfoxide und Sulfone, wie zum Beispiel Dimethylsulfoxid und Sulfolan, und Basen, wie zum Beispiel Pyridin.

Wird ein Lösungsmittel verwendet, so erfolgt die Reaktion bevorzugt in einem Temperaturbereich zwischen 0°C und dem Siedepunkt des Lösungsmittels bzw. Lösungsmittelgemisches.

Die Gegenwart eines Reaktionskatalysators kann von Vorteil sein. Als Katalysatoren kommen dabei Säuren und Lewissäuren in Frage. Beispiele hierfür sind unter anderem Schwefelsäure, Salzsäure, Trifluoressigsäure, Bortrifluorid-Etherat und Titan(IV)-Alkoholate.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen, in denen Y Sauerstoff bedeutet und die restlichen Substituenten die unter der allgemeinen Formel 1 angegebenen Bedeutung haben, können beispielsweise derart hergestellt werden, daß man die 3-(Het)aryloxy(thio)-Carbonsäurederivate der allgemeinen Formel VI, in denen die Substituenten die angegebene Bedeutung haben, fit Verbindungen der allgemeinen Formel VII, in der R<sup>15</sup> Halogen oder R<sup>16</sup>—SO<sub>2</sub>— bedeutet, wobei R<sup>16</sup> C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Halogenalkyl oder Phenyl sein kann, zur Reaktion bringt:

60

20

25

35

40

50

55

$$VI + R^{15} \xrightarrow{N} X$$

$$VII R^{3}$$

10

20

30

35

40

45

55

Die Reaktion findet bevorzugt in einem der oben genannten inerten Verdünnungsmittel unter Zusatz einer geeigneten Base in einem Temperaturbereich von Raumtemperatur bis zum Siedepunkt des Lösungsmittels statt.

Als Base kann ein Alkali- oder Erdalkalimetallhydrid wie Natriumhydrid, Kaliumhydrid, oder Calciumhydrid, ein Carbonat wie Natrium- oder Kaliumcarbonat, ein Metallhydroxid wie Natrium- oder Kaliumhydroxid oder eine metallorganische Verbindung wie Butyllithium oder ein Alkaliamid wie Lithiumdiisopropylamid dienen.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen, in denen Y Schwefel bedeutet und die restlichen Substituenten die unter der allgemeinen Formel I angegebene Bedeutung haben, können beispielsweise derart hergestellt werden, daß man 3-(Het)Aryloxy(thio)-Carbonsäurederivate der allgemeinen Formel VIII, die in bekannter Weise aus Verbindungen der allgemeinen Formel VI erhältlich sind und in denen die Substituenten die oben angegebene Bedeutung haben mit Verbindungen der allgemeinen Formel IX, in der R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und X die unter der allgemeinen Formel I angegebene Bedeutung haben, zur Reaktion bringt.

$$R^{6} = Z - C - CH - OSO_{2}R^{16} + HS - N$$

$$VIII$$

$$IX$$

$$R^{2}$$

$$N = N$$

Die Reaktion findet bevorzugt in einem der oben genannten inerten Verdünnungsmittel unter Zusatz einer geeigneten Base in einem Temperaturbereich von Raumtemperatur bis zum Siedepunkt des Lösungsmittels statt.

Als Base können neben den oben genannten auch organische Basen wie Triethylamin, Pyridin, Imidazol oder Diazabicycloundecen dienen.

Verbindungen der Formel I können auch dadurch hergestellt werden, daß man von den entsprechenden Carbonsäuren, d. h. Verbindungen der Formel 1, in denen R<sup>1</sup> Hydroxyl bedeutet, ausgeht und diese zunächst auf übliche Weise in eine aktivierte Form wie ein Halogenid, ein Anhydrid oder Imidazolid überführt und dieses dann mit einer entsprechenden Hydroxylverbindung HOR<sup>10</sup> umsetzt. Diese Umsetzung läßt sich in den üblichen Lösungsmitteln durchführen und erfordert oft die Zugabe einer Base, wobei die oben genannten in Betracht kommen. Diese beiden Schritte lassen sich beispielsweise auch dadurch vereinfachen, daß man die Carbonsäure in Gegenwart eines wasserabspaltenden Mittels wie eines Carbodiimids auf die Hydroxylverbindung einwirken läßt.

Außerdem können Verbindungen der Formel I auch dadurch hergestellt werden, daß man von den Salzen der entsprechenden Carbonsäuren ausgeht, d. h. von Verbindungen der Formel I, in denen R¹ für OM steht, wobei M ein Alkalimetallkation oder das Äquivalent eines Erdalkalimetallkations sein kann. Diese Salze lassen sich mit vielen Verbindungen der Formel R¹—A zur Reaktion bringen, wobei A eine übliche nucleofuge Abgangsgruppe bedeutet, beispielsweise Halogen wie Chlor, Brom, Lod oder gegebenenfalls durch Halogen, Alkyl oder Halogenalkyl substituiertes Aryl- oder Alkylsulfonyl wie z. B. Toluolsulfonyl und Methylsulfonyl oder eine andere äquivalente Abgangsgruppe. Verbindungen der Formel R¹—A mit einem reaktionsfähigen Substituenten A sind bekannt oder mit dem allgemeinen Fachwissen leicht zu erhalten. Diese Umsetzung läßt sich in den üblichen Lösungsmitteln durchführen und erfordert wieder oftmals die Zugabe einer Base, wobei die oben genannten in Betracht kommen.

Im Hinblick auf die biologische Wirkung sind 3-(Het)aryloxy(thio)-Carbonsäurederivate der allgemeinen Formel I bevorzugt, in denen die Substituenten folgende Bedeutung haben:
R¹ Wasserstoff;

eine Succinylimidoxygruppe;

### 43 13 413

ein über ein Stickstoffatom verknüpfter 5gliedriger Heteroaromat wie Pyrrolyl, Pyrazolyl, Imidazolyl und Triazolyl, welcher ein bis zwei Halogenatome, insbesondere Fluor und Chlor und/oder ein bis zwei der folgenden Reste tragen kann: C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl wie Methyl, Ethyl, 1-Propyl, 2-Propyl, 2-Methyl-2-propyl, 2-Methyl-1-propyl, 1-Butyl, 2-Butyl;

C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, insbesondere C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkyl wie beispielsweise Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlordifluormethyl, Dichlorfluormethyl, Trichlormethyl, 1-Fluorethyl, 2-Fluorethyl, 2,2-Difluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, 2-Chlor-2,2-difluorethyl, 2,2-Dichlor-2-fluorethyl, 2,2,2-Trichlorethyl und Pentafluorethyl; C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy, insbesondere C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkoxy wie Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Chlordifluormethoxy, 1-Fluorethoxy, 2-Fluorethoxy, 2,2-Difluorethoxy, 1,1,2,2-Tetrafluorethoxy, 2,2,2-Trifluorethoxy, 2-Chlor-1,1,2-trifluorethoxy und Pentafluorethoxy, insbesondere Trifluormethoxy;

C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy wie Methoxy, Ethoxy, Propoxy, 1-Methylethoxy, Butoxy, 1-Methylpropoxy, 2-Methylpropoxy, 1,1-Dimethylethoxy, insbesondere Methoxy, Ethoxy, 1-Methylethoxy;

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

C1-C4-Alkylthio wie Methylthio, Ethylthio, Propylthio, 1-Methylethylthio, Butylthio, 1-Methylpropylthio, 2-Methylpropylthio, 1,1-Dimethylethylthio, insbesondere Methylthio und Ethylthio; R<sup>1</sup> ferner einen Rest.



in dem in für 0 oder 1 steht und R7 und R8, die gleich oder unterschiedlich sein können, die folgende Bedeutung haben:

Wasserstoff

 $C_1 - C_8$ -Alkyl, insbesondere  $C_1 - C_4$ -Alkyl wie oben genannt;

C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl wie 2-Propenyl, 2-Butenyl, 3-Butenyl, 1-Methyl-2-propenyl, 2-Methyl-2-propenyl, 2-Pentenyl,

3-Pentenyl, 4-Pentenyl, 1-Methyl-2-butenyl,

2-Methyl-2-butenyl, 3-Methyl-2-butenyl, 1-Methyl-3-butenyl,

2-Methyl-3-butenyl, 3-Methyl-3-butenyl,

1,1-Dimethyl-2-propenyl, 1,2-Dimethyl-2-propenyl,

1-Ethyl-2-propenyl, 2-Hexenyl, 3-Hexenyl, 4-Hexenyl,

5-Hexenyl, 1-Methyl-2-pentenyl, 2-Methyl-2-pentenyl,

3-Methyl-2-pentenyl, 4-Methyl-2-pentenyl,

3-Methyl-3-pentenyl, 4-Methyl-3-pentenyl,

1-Methyl-4-pentenyl, 2-Methyl-4-pentenyl,

3-Methyl-4-pentenyl, 4-Methyl-4-pentenyl,

1,1-Dimethyl-2-butenyl, 1,1-Dimethyl-3-butenyl,

1.2-Dimethyl-2-butenyl, 1.2-Dimethyl-3-butenyl,

1,3-Dimethyl-2-butenyl, 1,3-Dimethyl-3-butenyl,

2,2-Dimethyl-3-butenyl, 2,3-Dimethyl-2-butenyl,

2,3-Dimethyl-3-butenyl, 1-Ethyl-2-butenyl, 1-Ethyl-3-butenyl,

2-Ethyl-2-butenyl, 2-Ethyl-3-butenyl, 1,1,2-Trimethyl-2-propenyl, 1-Ethyl-1-methyl-2-propenyl und

1-Ethyl-2-methyl-2-propenyl, insbesondere 2-Propenyl,

2-Butenyl, 3-Methyl-2-butenyl und 3-Methyl-2-pentenyl;

C<sub>3</sub>—C<sub>6</sub>-Alkinyl wie 2-Propinyl, 2-Butinyl, 3-Butinyl,

1-Methyl-2-propinyl, 2-Pentinyl, 3-Pentinyl, 4-Pentinyl,

1-Methyl-3-butinyl, 2-Methyl-3-butinyl, 1-Methyl-2-butinyl,

1,1-Dimethyl-2-propinyl, 1-Ethyl-2-propinyl, 2-Hexinyl,

3-Hexinyl, 4-Hexinyl, 5-Hexinyl, 1-Methyl-2-pentinyl,

1-Methyl-2-pentinyl, 1-Methyl-3-pentinyl,

1-Methyl-4-pentinyl, 2-Methyl-3-pentinyl,

2-Methyl-4-pentinyl, 3-Methyl-4-pentinyl,

4-Methyl-2-pentinyl, 1,1-Dimethyl-2-butinyl,

1,1-Dimethyl-3-butinyl, 1,2-Dimethyl-3-butinyl,

2.2-Dimethyl-3-butinyl, 1-Ethyl-2-butinyl, 1-Ethyl-3-butinyl,

2-Ethyl-3-butinyl und 1-Ethyl-1-methyl-2-propinyl, vorzugsweise 2-Propinyl, 2-Butinyl, 1-Methyl-2-propinyl und

1-Methyl-2-butinyl, insbesondere 2-Propinyl:

C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, insbesondere C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl und

Cycloheptyl,

wobei diese Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl- und Alkinylgruppen jeweils ein bis fünf Halogenatome, insbesondere Fluor oder Chlor und/oder ein bis zwei der folgenden Gruppen tragen können:

 $C_1 - C_4$ -Alkyl  $C_1 - C_4$ -Alkoxy,  $C_1 - C_4$ -Alkylthio  $C_1 - C_4$ -Halogenalkoxy wie vorstehend genannt,  $C_3 - C_6$ -Alkenyloxy,  $C_3 - C_6$ -Alkenylthio,  $C_3 - C_6$ -Alkinyloxy,  $C_3 - C_6$ -Alkinylthio, wobei die in diesen Resten vorliegenden

Alkenyl- und Alkinylbestandteile vorzugsweise den oben genannten Bedeutungen entsprechen;

C<sub>1</sub>—C<sub>6</sub>-Alkylcarbonyl wie insbesondere Methylcarbonyl, Ethylcarbonyl, Propylcarbonyl, 1-Methylethylcarbonyl, Butylcarbonyl, 1-Methylpropylcarbonyl, 2-Methylpropylcarbonyl, 1,1-Dimethylethylcarbonyl, Pentylcarbonyl, 1-Methylbutylcarbonyl, 2-Methylbutylcarbonyl, 3-Methylbutylcarbonyl, 1,1-Dimethylpropylcarbonyl, 1,2-Dimethylpropylcarbonyl, 1-Hexylcarbonyl, 1-Methylpentylcarbonyl, 2-Methylpentylcarbonyl, 3-Methylpentylcarbonyl, 4-Methylpentylcarbonyl, 1,2-Dimethylbutylcarbonyl, 1,3-Dimethylbutylcarbonyl, 2,2-Dimethylbutylcarbonyl, 2,3-Dimethylbutylcarbonyl, 3,3-Dimethylbutylcarbonyl, 1-Ethylbutylcarbonyl, 2-Ethylbutylcarbonyl, 1,1,2-Trimethylpropylcarbonyl, 1,1,2-Trimethylpropylcarbonyl, 1-Ethyl-1-methylpropylcarbonyl und 1-Ethyl 2-methylpropyl carbonyl;

C<sub>1</sub>—C<sub>6</sub>-Alkoxycarbonyl wie Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Propyloxycarbonyl, 1-Methylethoxycarbonyl, Butyloxycarbonyl, 1-Methylpropyloxycarbonyl, 2-Methylpropyloxycarbonyl, 1,1-Dimethylethoxycarbonyl, 1-Pentyloxycarbonyl, 1-Methylbutyloxycarbonyl, 2-Methylbutyloxycarbonyl, 3-Methylbutyloxycarbonyl, 1,2-Dimethylpropyloxycarbonyl, 1-Ethylpropyloxycarbonyl, 1-Hexyloxycarbonyl, 1-Methylpentyloxycarbonyl, 2-Methylpentyloxycarbonyl, 3-Methylpentyloxycarbonyl, 4-Methylpentyloxycarbonyl, 1,2-Dimethylbutyloxycarbonyl, 1,3-Dimethylbutyloxycarbonyl, 2,3-Dimethylbutyloxycarbonyl, 1,1-Dimethylbutyloxycarbonyl, 2,2-Dimethylbutyloxycarbonyl, 3,3-Dimethylbutyloxycarbonyl, 1,1-Ethylbutyloxycarbonyl, 1-Ethylbutyloxycarbonyl, 1-Ethylbutyloxycarbonyl, 1-Heptyloxycarbonyl, 1-Methylhexyloxycarbonyl, 2-Methylhexyloxycarbonyl, 3-Methylhexyloxycarbonyl, 1-Heptyloxycarbonyl, 5-Methylhexyloxycarbonyl, 1-Ethylpentyloxycarbonyl, 1-Propylbutyloxycarbonyl und Octyloxycarbonyl, insbesonder Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, 1-Methylethoxycarbonyl und 1-Methylpropyloxycarbonyl;

sonder Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, 1-Methylethoxycarbonyl und 1-Methylpropyloxycarbonyl;  $C_3 - C_6$ -Alkenylcarbonyl,  $C_3 - C_6$ -Alkenylcarbonyl,  $C_3 - C_6$ -Alkenylcarbonyl, wobei die Alkenyl-bzw. Alkinylreste vorzugsweise, wie voranstehend im einzelnen aufgeführt, definiert sind; Phenyl, gegebenenfalls ein oder mehrfach substituiert durch Halogen, Nitro, Cyano,  $C_1 - C_4$ -Alkyl,  $C_1 - C_4$ -Halo-

genalkyl, C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy oder C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkylthio wie beispielsweise 2 Fluorphenyl, 3 Chlorphenyl, 4-Bromphenyl, 2-Methylphenyl, 3-Nitrophenyl, 4-Cyanophenyl, 2-Trifluormethylphenyl, 3-Methoxyphenyl, 4-Trifluorethoxyphenyl, 2-Methylthiophenyl, 2,4-Dichlorphenyl, 2-Methoxy-3-methylphenyl, 2,4-Dimethoxyphenyl, 2-Nitro-5-cyanophenyl, 2,6-Difluorphenyl;

Di-C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkylamino wie insbesondere Dimethylamino, Dipropylainino, N-Propyl-N-methylainino, N-Propyl-N-ethylainino, Diisopropylainino, N-Isopropyl-N-methylainino, N-Isopropyl-N-propylamino;

 $R^7$  und  $R^8$  ferner Phenyl, das durch einen oder mehrere der folgenden Reste substituiert sein kann: Halogen, Nitro, Cyano,  $C_1 - C_4$ -Alkyl,  $C_1 - C_4$ -Halogenalkyl,  $C_1 - C_4$ -Alkoxy,  $C_1 - C_4$ -Halogenalkoxy oder  $C_1 - C_4$ -Alkylthio wie insbesondere oben genannt,

oder R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> bilden gemeinsam eine zu einem Ring geschlossene, optionell substituierte C<sub>4</sub>-C<sub>7</sub>-Alkylenkette, die ein Heteroatom, ausgewählt aus der Gruppe Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff, enthalten kann wie -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-, -CH<sub>2</sub>-NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH=CH-CH<sub>2</sub>-, -CH=CH-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-, -CH<sub>2</sub>-NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-, -CH<sub>2</sub>-NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH=CH-CH<sub>2</sub>-, -CH=CH-CH<sub>2</sub>-, -CH=CH-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH=CH-CH<sub>2</sub>-, -CH=CH-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH=CH-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH=CH-CH<sub>2</sub>-, -CH=CH-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH=CH-CH<sub>2</sub>-, -CH=CH-CH<sub>2</sub>-, -CH=CH-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH=CH-CH<sub>2</sub>-, -CH=CH-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>

40 R<sup>1</sup> ferner eine Gruppe

45

10

$$-O-(CH2)p-S-R9$$

in der k die Werte 0, 1 und 2, p die Werte 1, 2, 3 und 4 annehmen kann und  $R^9$  für  $C_1 - C_4$ -Alkyl,  $C_1 - C_4$ -Halogenalkyl,  $C_3 - C_6$ -Alkenyl,  $C_3 - C_6$ -Alkinyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl steht, wie insbesondere oben genannt;

R<sup>1</sup> ferner ein Rest OR<sup>10</sup>, worin R<sup>10</sup> bedeutet:

Wasserstoff, das Kation eines Alkalimetalls oder das Kation eines Erdalkalimetalls wie Lithium, Natrium, Kalium, Calcium, Magnesium und Barium oder ein umweltverträgliches organisches Ammoniumion wie tert.-Alkylammonium mit bis zu 20 C-Atomen oder Ammonium [ $NH_4^{\oplus}$ ];

 $C_3-C_{12}$ -Cycloalkyl, insbesondere  $C_3-C_7$ -Cycloalkyl wie vorstehend genannt, welches ein bis drei  $C_1-C_4$ -Alkylgruppen tragen kann;

C<sub>1</sub>—C<sub>10</sub>-Alkyl wie insbesonder Methyl, Ethyl, Propyl, 1-Methylethyl, Butyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl, Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl,

1,2-Dimethylpropyl, 1,1-Dimethylpropyl, 2,2-Dimethylpropyl,

1-Ethylpropyl, Hexyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl,

3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,2-Dimethylbutyl,

1,3-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 1,1-Dimethylbutyl,

2,2-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl,

1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl,

1-Ethyl-2-methylpropyl, Heptyl, 1-Methylhexyl, 2-Methylhexyl,

3-Methylhexyl, 4-Methylhexyl, 5-Methylhexyl, 1-Ethylpentyl,

2-Ethylpentyl, 1-Propylbutyl und Octyl, welches ein bis fünf Halogenatome, insbesondere Fluor und Chlor

und/oder einen der folgenden Reste tragen kann:

 $C_1-C_4$ -Alkoxy,  $C_1-\bar{C_4}$ -Alkylthio, Cyano,  $C_1-C_8$ -Alkylcarbonyl,  $C_3-C_{12}$ -Cycloakyl,  $C_1-C_8$ -Alkoxycarbonyl, Phenyl, Phenoxy oder Phenylcarbonyl, wobei die aromatischen Reste ihrerseits jeweils ein bis fünf Halogenatome und/oder ein bis drei der folgenden Reste tragen können:

 $C_1-C_4$ -Alkyl,  $C_1-C_4$ -Halogenalkyl,  $C_1-C_4$ -Alkoxy,  $C_1-C_4$ -Halogenalkoxy und/oder  $C_1-C_4$ -Alkylthio; eine  $C_1-C_{10}$ -Alkylgruppe wie vorstehend genannt, welche ein bis fünf Halogenatome, insbesondere Fluor und/oder Chlor tragen kann und einen der folgenden Reste trägt: ein 5gliedriger Heteroaromat, enthaltend ein bis drei Stickstoffatome, oder ein Stickstoffatom und ein Sauerstoff- oder Schwefelatom, welcher ein bis vier Halogenatome und/oder ein bis zwei der folgenden Reste tragen kann:

 $C_1 - C_4$ -Alkyl,  $C_1 - C_4$ -Halogenalkyl,  $C_1 - C_4$ -Alkoxy, Phenyl,  $C_1 - C_4$ -Halogenalkoxy und/oder  $C_1 - C_4$ -Alkylthio. Insbesondere seien genannt: 1-Pyrazolyl, 3-Methyl-1-pyrazolyl, 4-Methyl-1-pyrazolyl, 3,5-Dimethyl-1-pyrazolyl, 3-Phenyl-1-pyrazolyl, 4-Phenyl-1-pyrazolyl, 4-Chlor-1-pyrazolyl, 4-Brom-1-pyrazolyl, 1-Imidazolyl, 1-Benzimidazolyl, 1,2,4-Triazol-1-yl, 3-Methyl-1,2,4-triazol-1-yl, 5-Methyl-1,2,4-triazol-1-yl, 1-Benztriazolyl, 3-Isopropylisoxazol-5-yl, 3-Methylisoxazol-5-yl, Oxazol-2-yl, Thiazol-2-yl, Imidazol-2-yl, 3-Ethylisoxazol-5-yl, 3-Phenylisoxazol-5-yl, 3-tert.-Butylisoxazol-5-yl;

eine  $C_2 - C_6$ -Alkylgrupe, welche in der 2-Position einen der folgenden Reste trägt:  $C_1 - C_6$ -Alkoxyimino,  $C_3 - C_6$ -Alkinyloxyimino,  $C_3 - C_6$ -Halogenalkenyloxyimino oder Benzyloxyimino;

eine  $C_3 - C_6$ -Alkenyl- oder eine  $C_3 - C_6$ -Alkinylgruppe, wobei diese Gruppen ihrerseits ein bis fünf Halogenatome tragen können;

 $R^{10}$  ferner ein Phenylrest, welcher ein bis fünf Halogenatome und/oder ein bis drei der folgenden Reste tragen kann:  $C_1 - C_4$ -Alkyl,  $C_1 - C_4$ -Halogenalkyl,  $C_1 - C_4$ -Alkoxy,  $C_1 - C_4$ -Halogenalkoxy und/oder  $C_1 - C_4$ -Alkylthio; ein über ein Stickstoffatom verknüpft er 5-gliedriger Heteroaromat, enthaltend ein bis drei Stickstoffatome, welcher ein bis zwei Halogenatome und/oder ein bis zwei der folgenden Reste tragen kann:  $C_1 - C_4$ -Alkyl,  $C_1 - C_4$ -Alkoxy, Phenyl,  $C_1 - C_4$ -Halogenalkoxy und/oder  $C_1 - C_4$ -Alkylthio.

25

30

35

50

55

60

65

Insbesondere seien genannt: 1-Pyrazolyl,

3-Methyl-1-pyrazolyl, 4-Methyl-1-pyrazolyl,

3,5-Dimethyl-1-pyrazolyl, 3-Phenyl-1-pyrazolyl,

4-Phenyl-1-pyrazolyl, 4-Chlor-1-pyrazolyl,

4-Brom-1-pyrazolyl, 1-Imidazolyl, 1-Benzimidazolyl,

1,2,4-Triazol-1-yl, 3-Methyl-1,2,4-triazol-1-yl,

5-Methyl-1,2,4-triazol-1-yl, 1-Benztriazolyl, 3,4-Dichlorimidazol-1-yl;

R<sup>10</sup> ferner eine Gruppe

$$---N = C <_{R}^{R}^{11}$$

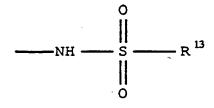
worin R11 und R12, die gleich oder verschieden sein können, bedeuten:

 $C_1-C_{10}$ -Alkyl,  $C_3-C_6$ -Alkenyl,  $C_3-C_6$ -Alkinyl,  $C_3-C_7$ -Cycloalkyl, wobei diese Reste einen  $C_1-C_4$ -Alkoxy,  $C_1-C_4$ -Alkylthio und/oder einen gegebenenfalls substituierten Phenylrest, wie insbesondere vorstehend genannt, tragen können;

Phenyl, das durch einen oder mehrere der folgenden Reste substituiert sein kann: Halogen, Nitro, Cyano,  $C_1 - C_4$ -Alkyl,  $C_1 - C_4$ -Halogenalkyl,  $C_1 - C_4$ -Alkoxy,  $C_1 - C_4$ -Halogenalkoxy oder  $C_1 - C_4$ -Alkylthio, wobei diese Reste insbesondere den oben genannten entsprechen;

oder  $R^{11}$  und  $R^{12}$  bilden gemeinsam eine  $C_3$ — $C_{12}$ -Alkylenkette, welche ein bis drei  $C_1$ — $C_4$ -Alkylgruppen tragen und ein Heteroatom aus der Gruppe Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff enthalten kann, wie insbesondere bei  $R^7$  und  $R^8$  genannt;

R1 ferner einen Rest



worin R13 bedeutet:

 $C_1 - C_4$ -Alkyl,  $C_3 - C_6$ -Alkenyl,  $C_3 - C_6$ -Alkinyl,  $C_3 - C_7$ -Cycloalkyl wie insbesondere vorstehend genannt, wobei diese Reste einen  $C_1 - C_4$ -Alkoxy-,  $C_1 - C_4$ -Alkylthio- und/oder einen Phenylrest wie oben genannt tragen können:

Phenyl, gegebenenfalls substituiert, insbesondere wie vorstehend genannt;

R<sup>2</sup> die bei R<sup>1</sup> im einzelnen genannten Alkyl-, Halogenalkyl-, Alkoxy-, Halogenalkoxy-, Alkylthiogruppen und Halogenatome bedeutet, insbesondere Chlor, Methyl, Methoxy, Ethoxy, Difluormethoxy, Trifluormethoxy; X Stickstoff oder CR<sup>14</sup>, worin

## DE 43 13 413



 $R^{14}$  Wasserstoff bedeutet oder zusammen mit  $R^3$  eine 4- bis 5gliedrige Alkylen- oder Alkenylenkette bildet, in der jeweils eine Methylengruppe durch Sauerstoff ersetzt ist wie  $-CH_2-CH_2-O-$ , -CH=CH-O-,  $-CH_2-CH_2-O-$ , insbesondere Wasserstoff und  $-CH_2-CH_2-O-$ ;

-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-, -CH=CH-CH<sub>2</sub>-O-, insbesondere Wasserstoff und -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-; R<sup>3</sup> die bei R<sup>1</sup> genannten C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl-, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl-, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy-, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthiogruppen und Halogenatome bedeutet, insbesondere Chlor, Methyl, Methoxy, Ethoxy, Difluormethoxy, Trifluormethoxy; oder mit R<sup>6</sup> wie oben genannt zu einem 5- oder 6-gliedrigen Ring verknüpft ist; R<sup>4</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl wie bei R<sup>1</sup> im einzelnen genannt, welches ein bis fünf Halogenatome wie Fluor, Chlor, Brom, Jod, insbesondere Fluor und Chlor und/oder einen der folgenden Reste tragen kann: Alkoxy, Alkylthio, Cyano, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl, Phenyl, Phenoxy, Phenylcarbonyl wie im allgemeinen und besonderen bei R<sup>1</sup> genannt;

 $C_1 - C_{10}$ -Alkyl wie vorstehend genannt, welches ein bis fünf Halogenatome wie vorstehend genannt, insbesondere Fluor und Chlor, tragen kann und einen ggf. substituierten 5gliedrigen Heteroaromaten, wie voranstehend für

R1 genannt, trägt;

 $C_3-C_{12}$ -Cycloalkyl, insbesondere  $C_3-C_7$ -Cycloalkyl oder  $C_3-C_{12}$ -Cycloalkenyl, insbesonders  $C_4-C_7$ -Cycloalkenyl, wobei im gesättigten oder ungesättigten Ring eine Methylengruppe durch ein Sauerstoff- oder Schwefelatom ersetzt sein kann, wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Tetrahydrofuranyl, Tetrahydrothienyl, Tetrahydrothiopyranyl, Cyclopropenyl, Dihydrofuranyl, Dihydrothiopyranyl, Wobei die Cycloalkyl- bzw. Cycloalkenylreste substituiert sein können durch ein bis fünf Halogenatome wie vorstehend genannt, insbesondere Fluor oder Chlor und/oder einen der folgende Reste:  $C_1-C_4$ -Alkyl,  $C_1-C_4$ -Alkoxy,  $C_1-C_4$ -Alkylthio, Cyano,  $C_1-C_8$ -Alkylcarbonyl,  $C_1-C_8$ -Alkoxy-carbonyl, Phenoxy, Phenylcarbonyl wie im allgemeinen und besonderen oben genannt;

C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl oder C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkinyl wie bei R<sup>1</sup> genannt, welche ein bis fünf Halogenatome wie vorstehend

genannt, insbesondere Fluor und Chlor und/oder einen der folgenden Reste tragen können:

 $C_1 - C_4$ -Alkyl,  $C_1 - C_4$ -Alkoxy,  $C_1 - C_4$ -Alkylthio, Cyano,  $C_1 - C_8$ -Alkylcarbonyl,  $C_1 - C_8$ -Alkoxycarbonyl, Phenyl,

Phenoxy, Phenylcarbonyl wie im allgemeinen und besonderen oben genannt;

R<sup>4</sup> ferner ein 5- oder 6-gliedriges Heteroaryl wie Furyl, Thienyl, Pyrryl, Pyrazolyl, Imidazolyl, Triazolyl, Isoxazolyl, Oxazolyl, Isothiazolyl, Thiazolyl, Thiadiazolyl, Pyridyl, Pyrimidinyl, Pyrazinyl, Pyridazinyl, Triazinyl, beispielsweise 2-Furanyl, 3-Furanyl, 2-Thienyl, 3-Isoxazolyl, 4-Isoxazolyl, 5-Isoxazolyl, 3-Isothiazolyl, 4-Isothiazolyl, 5-Isothiazolyl, 2-Oxazolyl, 4-Oxazolyl, 5-Oxazolyl, 2-Thiazolyl, 4-Thiazolyl, 5-Thiazolyl, 2-Imidazolyl, 4-Imidazolyl, 5-Imidazolyl, 2-Pyrrolyl, 3-Pyrrolyl, 3-Pyrrolyl, 3-Pyrrazolyl, 4-Pyrazolyl, 5-Pyrazolyl, 2-Pyridyl, 4-Pyridyl, Oxa-2,4-diazolyl, Oxa-3,4-diazolyl, Thia-2,4-diazolyl, Thia-3,4-diazolyl, Oxa-3,4-diazolyl, Wobei die Heteroaromaten ein bis fünf Halogenatome wie vorstehend genannt, insbesondere Fluor und Chlor und/oder einen der folgenden Reste tragen können:

 $C_1 - C_4$ -Alkyl,  $C_1 - C_4$ -Alkoxy,  $C_1 - C_4$ -Alkylthio, Cyano,  $C_1 - C_8$ -Alkylcarbonyl,  $C_1 - C_8$ -Alkoxycarbonyl, Phenyl,

Phenoxy, Phenylcarbonyl wie im allgemeinen und besonderen oben genannt;

R<sup>4</sup> ferner Phenyl oder Naphthyl, die durch einen oder mehreren der folgenden Reste substituiert sein können: Halogen, Nitro, Cyano, Hydroxy,  $C_1 - C_4$ -Alkyl,  $C_1 - C_4$ -Halogenalkyl,  $C_1 - C_4$ -Alkoxy,  $C_1 - C_4$ -Halogenalkoxy, Phenoxy,  $C_1 - C_4$ -Alkylthio, Amino,  $C_1 - C_4$ -Alkylamino,  $C_1 - C_4$ -Dialkylamino, insbesondere wie bei R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> genannt, sowie 3-Hydroxyphenyl, 4-Dimethylaminophenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 3-Brom-2-naphthyl, 4-Methyl-1-naphthyl, 5-Methoxy-1-naphthyl, 6-Trifluormethyl-1-naphthyl, 7-Chlor-1-naphthyl, 8-Hydroxy-1-naphthyl,

oder  $R^4$  bildet mit  $R^5$  zusammen mit dem benachbarten Kohlenstoffatom einen 3- bis 6gliedrigen Ring, der ein Sauerstoff- oder Schwefelatom enthalten kann und unsubstituiert ist oder je nach Ringgröße einen bis drei der folgenden Reste trägt  $C_1 - C_4$ -Alkyl,  $C_1 - C_4$ -Alkoxy,  $C_1 - C_4$ -Halogenalkyl,  $C_1 - C_4$ -Halogenalkoxy,  $C_1 - C_4$ -Alkylthio wie im allgemeinen und besonderen oben genannt;

R<sup>5</sup> Wasserstoff,  $C_1 - C_4$ -Alkyl,  $C_3 - C_6$ -Alkenyl,  $C_3 - C_6$ -Alkinyl,  $C_3 - C_7$ -Cycloalkyl,  $C_1 - C_4$ -Halogenalkyl,  $C_1 - C_4$ -Alkylthioalkyl oder Phenyl, oder R<sup>5</sup> bildet mit R<sup>4</sup> einen 3- bis 6gliedrigen Ring wie

oben angegeben;

R<sup>6</sup> Phenyl oder Naphthyl, das durch einen oder mehreren der folgenden Reste substituiert sein kann: Halogen, Nitro, Cyano, Hydroxy, Amino, C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy, Phenoxy, C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Akylamino oder C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Dialkylamino, wie insbesondere bei R<sup>7</sup> und R<sup>4</sup> genannt;

ein fünf oder sechsgliedriger Heteroaromat, enthaltend ein bis drei Stickstoffatome und/oder ein Schwefel- oder Sauerstoffatom, welcher ein bis vier Halogenatome und/oder einen bis zwei der folgenden Reste tragen kann:

C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy, C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkylthio, Phenyl, Phenoxy oder Phenylcarbonyl, wobei die Phenylreste ihrerseits ein bis fünf Halogenatome und/oder einen bis drei der folgenden Reste tragen können: C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy und/oder C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkylthio, wie insbesondere bei R<sup>4</sup> genannt;

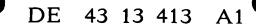
Y Schwefel, Sauerstoff oder eine Einfachbindung

Z Schwefel oder Sauerstoff.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel I, in der  $R^2$  und  $R^3$  Methoxy und X CH bedeuten. Weiterhin bevorzugt sind Verbindungen der Formel I, in der  $R^2$  und  $R^3$  Methoxy, X CH, Y und Z Sauerstoff und  $R^5$  C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkyl bedeuten. Bevorzugter Rest im Fall von  $R^1$  ist die Gruppe  $OR^{10}$ , wobei  $R^{10}$  Wasserstoff oder C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkyl bedeutet.

 $R^4$  steht besonders bevorzugt für  $C_1 - C_4$ -Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder einen aromatischen heterocyclischen Rest enthaltend ein Heteroatom wie Furyl oder Thienyl.

 $R^6$  steht besonders bevorzugt für Phenyl, gegebenenfalls 1-3fach substituiert durch Halogen,  $C_1-C_4$ -Alkyl und/oder Nitro.



Beispiele für bevorzugte Verbindungen sind in der nachfolgenden Tabelle aufgeführt.

14	7 -							
K -	К.	Rэ	Ro	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	×	×	2
оснз	Phenyl	СН3	Phenyl	ОСН3	ОСН3	СН	0	0
ОН	Phenyl	СН3	Phenyl	ОСН3	оснз	СН	0	0
ОН	Phenyl	СН3	Phenyl	ОСН3	-0-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	-CH2-	0	0
ОН	Phenyl	СН3	Phenyl	ОСН3	OCH <sub>3</sub>	z	0	0
ОН	Phenyl	СН3	Phenyl	ОСН3	осн3	CH	S	0
НО	Phenyl	СН3	Phenyl	оснз	OCH <sub>3</sub>	СН	S	S
ОН	Phenyl	СН3	Phenyl	ОСН3	ОСН3	СН	0	S
НО	Phenyl	Н	Phenyl	ОСН3	OCH <sub>3</sub>	СН	0	0
ОН	Phenyl	i-Propyl	Phenyl	ОСН3	ОСН3	СН	0	0
ЮН	СН3	СНЗ	Phenyl	ОСН3	ОСН3	СН	0	0
ОН	- (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> .	ī	Phenyl	Phenyl	оснз	СН	0	0
ОН	Phenyl	СН3	2-Thiazolyl	ОСН3	ОСН3	СН	0	0
НО	2-Thienyl	СН3	Phenyl	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	GH	0	0
осн <sub>3</sub>	2-Fluorphenyl	Ethyl	Phenyl	OCH <sub>3</sub>	оснз	СН	0	0
OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3-Chlorphenyl	Propyl	Phenyl	осн3	ОСН3	z	0	0
ON (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4-Bromphenyl	i-Propyl	Phenyl	CF3	CF3	СН	S	0
ON=C (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2-Thienyl	Methyl	Phenyl	OCF3	OCF3	CH	0	S
NH-SO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	3-Thienyl	Methyl	Phenyl	CH3	CH <sub>3</sub>	CH	0	0
NHPhenyl	2-Furyl	Methyl	Phenyl	C1	C1	СН	0	0

Tabelle

	2	0	0	S	0	0	0	0	0	0	S	0	0	0	0	S	0	0	0	S	လ
5	Y	S	0	0	0	S	0	0	0	S	0	0	0	0	s	0	0	0	တ	S	S
	×	-CH2-	СН	СН	СН	СН	СН	нэ	СЯ	N	N	N	N	-CH2-	N	N	N	Z	СН	СН	N
10	R <sup>3 .</sup>	-0-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	CF3	OCF3	CH3	c1	оснз	осн3	осн3	CF3	OCF3	СН3	cı	-0-СН2-СН <sub>2</sub> -	CF3	OCF3	СН3	CJ	оснз	6н20	осн3
20	R <sup>2</sup>	0СН3	осн <sub>3</sub>	осн3	оснз	оси3	оснз	оснз	ОСН3	CF3	OCF3	СН3	C1	∴ OCH₃	ОСН3	оснз	осн3	оснз	оснз	ОСН3	осн3
25	R6	Phenyl	2-Fluorphenyl	3-Chlorphenyl	4-Bromphenyl	4-Thiazolyl	Phenyl	Phenyl	Phenyl	Phenyl	2-Methylphenyl	3-Methoxyphenyl	4-Nitrophenyl	3-Imidazolyl	4-Imidazolyl	2-Pyrazolyl	Phenyl	Phenyl	Phenyl	Phenyl	Phenyl
35	R5	Methyl	Ethyl	Propyl	i-Propyl	Methyl	Methyl	Methyl	Methyl	Methyl	Methyl	Methyl	Methyl	Methyl	Methyl	Метћу1	Метруј	Метһул	Метһуl	Ethyl	Propyl
45 50	R4	3-Furyl	Phenyl	Phenyl	Phenyl	Phenyl	2-Methylphenyl	3-Methoxyphenyl	4-Nitrophenyl	Methyl	Methyl	Methyl	Methyl	Phenyl	Phenyl	Phenyl	2-Hydroxyphenyl	3-Trifluor- methylphenyl	4-Dimethylamino- phenyl	3-Imidazolyl	4-Imidazolyl
55	R1	ONa	0-СН₂≡СН	Ю	оснз	OC2H5	ON (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	ON=C (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NH-SO-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	NHPhenyl	ONa	0-СН2-С≡СН	НО	оснз	OC2H5	ON (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	ON=C (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NH-SO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	NHPhenyl	ONa	0-сн2-с≡сн

$\mathbb{R}^1$	R4	R5	R6	R <sup>2</sup>	R3	×	۲	Z
НО	3-Pyrazolyl	i-Propyl	Phenyl	CF3	CF3	СН	0	S
оснз	4-Pyrazolyl	Methyl	Phenyl	OCF3	OCF3	СН	0	0
OC2H5	Phenyl	Methyl	2-Dimethyl-	СН3	СН3	СН	0	0
ON (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Phenyl	Methy1	enyl	C1	C1	СН	0	0
ON≖C (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Phenyl	Methyl	4-Trifluor- methylphenyl	ОСН3	-0-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	-CH2-	S	0
NH-SO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Phenyl	Phenyl	Methyl	2-0xazolyl	0СН3	CF3	z	S	S
NH-Phenyl	2-Pyridyl	Methyl	4-Isoxazolyl	оснз	OCF3	Z	S	S
ONa	3-Pyridyl	Methyl	Phenyl	осн3	CH3	Z	0	0
0-CH <sub>2</sub> -C≡CH	4-Pyridyl	Methyl	Phenyl	оснз	C1	Z	0	0
7	_	ricey ±	r iieiiy t	OC#3	<u>ا ز</u>	_		2

Die Verbindungen I bzw. die sie enthaltenden herbiziden Mittel sowie deren umweltverträgliche Salze von Alkalimetallen und Erdalkalimetallen können in Kulturen wie Weizen, Reis, Mais, Soja und Baumwolle Schadpflanzen sehr gut bekämpfen, ohne die Kulturpflanzen zu schädigen, ein Effekt, der vor allem auch bei niedrigen Aufwandmengen auftritt. Sie können beispielsweise in Form von direkt versprühbaren wäßrigen Lösungen, Pulvern, Suspensionen, auch hochprozentigen wäßrigen, öligen oder sonstigen Suspensionen oder Dispersionen, Emulsionen, Öldispersionen, Pasten, Stäubemitteln, Streumitteln oder Granulaten durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Gießen angewendet werden. Die Anwendungsformen richten sich nach den Verwendungszwecken; sie sollten in jedem Fall möglichst die feinste Verteilung der erfindungsgemäßen Wirk-

stoffe gewährleisten.

Die Verbindungen I eignen sich allgemein zur Herstellung von direkt versprühbaren Lösungen, Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen. Als inerte Zusatzstoffe kommen u. a. Mineralölfraktionen von mittlerem bis hohem Siedepunkt, wie Kerosin oder Dieselöl, ferner Kohlenteeröle sowie Öle pflanzlichen oder tierischen Ursprungs, aliphatische, cyclische und aromatische Kohlenwasserstoffe, z. B. Toluol, Xylol, Paraffin, Tetrahydronaphthalin, alkylierte Naphthaline oder deren Derivate, Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Cyclohexanol, Cyclohexanon, Chlorbenzol, Isophoron oder stark polare Lösungsmittel, wie N,N-Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon oder Wasser in Betracht.

Wäßrige Anwendungsformen können aus Emulsionskonzentraten, Dispersionen, Pasten, netzbaren Pulvern oder wasserdispergierbaren Granulaten durch Zusatz von Wasser bereitet werden. Zur Herstellung von Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen können die Substrate als solche oder in einem Öl oder Lösungsmittel gelöst, mittels Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel in Wasser homogenisiert werden. Es können aber auch aus wirksamer Substanz, Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel und eventuell Lösungsmittel oder Öl beste-

hende Konzentrate hergestellt werden, die zur Verdünnung mit Wasser geeignet sind.

Als oberflächenaktive Stoffe kommen die Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von aromatischen Sulfonsäuren, z. B. Lignin-, Phenol-, Naphthalin- und Dibutylnaphthalinsulfonsäure, sowie von Fettsäuren. Alkyl- und Alkylarylsulfonaten, Alkyl-, Laurylether- und Fettalkoholsulfaten, sowie Salze sulfatierter Hexa-, Hepta- und Octadecanolen, sowie von Fettalkoholglykolether, Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und seiner Derivate mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphthalinsulfonsäuren mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethylenoctylphenolether, ethoxyliertes Isooctyl-, Octyl- oder Nonylphenol, Alkylphenol-, Tributylphenylpolyglykolether, Alkylarylpolyetheralkohole, Isotridecylalkohol, Fettalkoholethylenoxid-Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenalkylether oder Polyoxypropylen, Laurylalkoholpolyglykoletheracetat, Sorbitester, Lignin-Sulfitablaugen oder Methylcellulose in Betracht. Pulver-, Streu- und Stäubemittel können durch Mischen oder gemeinsames Vermahlen der wirksamen Substanzen mit einem festen Trägerstoff hergestellt werden.

Granulate, z. B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- und Homogengranulate können durch Bindung der Wirkstoffe an feste Trägerstoffe hergestellt werden. Feste Trägerstoffe sind Mineralerden wie Kieselsäuren, Kieselgele, Silikate, Talkum, Kaolin, Kalkstein, Kalk, Kreide, Bolus, Löß, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Calcium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, Düngemittel, wie Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte, wie Getreidemehl, Baumrinden-, Holz- und

Nußschalenmehl, Cellulosepulver oder andere feste Trägerstoffe.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,01 und 95 Gew.%, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 Gew.%, Wirkstoff. Die Wirkstoffe werden dabei in einer Reinheit von 90 bis 100%, vorzugsweise 95 bis 100% (nach NMR-Spektrum) eingesetzt.

Beispiele für Formulierungen sind:

35

40

45

50

55

60

I. 20 Gewichtsteile der Verbindung Nr. 2.2 werden in einer Mischung gelöst, die aus 80 Gewichtsteilen alkyliertem Benzol, 10 Gewicht steilen des Anlagerungsproduktes von 8 bis 10 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ölsäure-N-monoethanolamid, 5 Gewichtsteilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure und 5 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Ausgießen und feines Verteilen der Lösung in 100 000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion, die 0,02 Gew.% des Wirkstoffs enthält.

II. 20 Gewichtsteile der Verbindung Nr. 22 werden in einer Mischung gelöst, die aus 40 Gewichtsteilen Cyclohexanon, 30 Gewichtsteilen Isobutanol, 20 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 7 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Isooctylphenol und 10 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Eingießen und feines Verteilen der Lösung in 100 000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion, die 0,02 Gew.% des Wirkstoffs enthält.

III. 20 Gewichtsteile des Wirkstoffs Nr. 2.2 werden in einer Mischung gelöst, die aus 25 Gewichtsteilen Cyclohexanon, 65 Gewicht steilen einer Mineralölfraktion vom Siedepunkt 210 bis 280°C und 10 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht.

Durch Eingießen und feines Verteilen der Lösung in 100 000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion, die 0,02 Gew.% des Wirkstoffs enthält.

IV. 20 Gewichtsteile des Wirkstoffs Nr. 2.2 werden mit 3 Gewichtsteilen des Natriumsalzes der Diisobutylnaphthalin-α-sulfonsäure, 17 Gewicht steilen des Natriumsalzes einer Ligninsulfonsäure aus einer Sulfit-Ablauge und 60 Gewichtsteilen pulverförmigem Kieselsäuregel gut vermischt und in einer Hammermühle vermahlen. Durch feines Verteilen der Mischung in 20 000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine Spritzbrühe, die 0,1 Gew.% des Wirkstoffs enthält.

V. 3 Gewichtsteile des Wirkstoff s Nr. 2.2 werden mit 97 Gewichtsteilen feinteiligem Kaolin vermischt. Man erhält auf diese Weise ein Stäubemittel, das 3 Gew.% des Wirkstoffs enthält.

VI. 20 Gewichtsteile des Wirkstoffs Nr. 2.2 werden mit 2 Gewichtsteilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure, 8 Gewichtsteilen Fettalkohol-polyglykolether, 2 Gewichtsteilen Natriumsalz eines Phenol-Harnstoff-Formaldehyd-Kondensates und 68 Gewichtsteilen eines paraffinischen Mineralöls innig vermischt. Man erhält eine stabile ölige Dispersion.

Die Applikation der herbiziden Mittel bzw. der Wirkstoffe kann im Vorauflauf- oder im Nachauflaufverfahren erfolgen. Sind die Wirkstoffe für gewisse Kulturpflanzen weniger verträglich, so können Ausbringungstechniken angewandt werden, bei welchen die herbiziden Mittel mit Hilfe der Spritzgeräte so gespritzt werden, daß die Blätter der empfindlichen Kulturpflanzen nach Möglichkeit nicht getroffen werden, während die Wirkstoffe auf

## 43 13 413

die Blätter darunter wachsender unerwünschter Pflanzen oder die unbedeckte Bodenfläche gelangen (post-directed, lay-by).

Die Aufwandmengen an Wirkstoff betragen je nach Bekämpfungsziel, Jahreszeit, Zielpflanzen und Wachs-

tumsstadium 0,001 bis 5 kg/ha, vorzugsweise 0,01 bis 2 kg/ha aktive Substanz (a.S.).

In Anbetracht der Vielseitigkeit der Applikationsmethoden können die erfindungsgemäßen Verbindungen bzw. sie enthaltende Mittel noch in einer weiteren Zahl von Kulturpflanzen zur Beseitigung unerwünschter Pflanzen eingesetzt werden. In Betracht kommen beispielsweise folgende Kulturen:

10

15

25

30

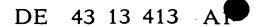
35

45

50

55

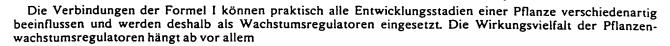
60



#### Botanischer Name Deutscher Name Küchenzwiebel Allium cepa Ananas Ananas comosus 5 Erdnuß Arachis hypogaea Asparagus officinalis Spargel Beta vulgaris spp. altissima Zuckerrübe Futterrübe Beta vulgaris spp. rapa Brassica napus var. napus Raps 10 Brassica napus var. napobrassica Kohirūbe Rübsen Brassica rapa var. silvestris **Teestrauch** Camellia sinensis Carthamus tinctorius Saflor - Färberdistel 15 Pekanußbaum Carya illinoinensis Zitrone Citrus limon Apfelsine, Orange Citrus sinensis Coffea arabica (Coffea canephora, Kaffee Coffea liberica) 20 Gurke Cucumis sativus Bermudagras Cynodonidactylon Möhre Daucus carota Ölpalme Elaeis guineensis Erdbeere 25 Fragaria vesca Glycine max Sojabohne Baumwolle Gossypium hirsutum (Gossypium arboreum, Gossypium herbaceum, Gossypium vitifolium) 30 Helianthus annuus Sonnenblume Hevea brasiliensis Parakautschukbaum Gerste Hordeum vulgare Hopfen Humulus lupulus Ipomoea batatas Süßkartoffeln 35 Walnußbaum Juglans regia Linse Lens culinaris Faserlein Linum usitatissimum Lycopersicon lycopersicum Tomate 40 Apfel Malus spp. Maniok Manihot esculenta Luzerne Medicago sativa Obst- und Mehlbanane Musa spp. Tabak Nicotiana tabacum (N. rustica) 45 Ölbaum Olea europaea Reis Oryza sativa Mondbohne Phaseolus lunatus Buschbohne Phaseolus vulgaris 50 Rotfichte Picea abies Kiefer Pinus spp. Gartenerbse Pisum sativum Süßkirsche Prunus avium Pfirsich Prunus persica 55 Birne Pyrus communis Rote Johannisbeere Ribes sylvestre **Rizinus** Ricinus communis Zuckerrohr Saccharum officinarum 60 Roggen Secale cereale Kartoffel Solanum tuberosum Mohrenhirse Sorghum bicolor (S. vulgare) Kakaobaum Theobroma cacao Rotklee Trifolium pratense 65 Weizen Triticum aestivum Hartweizen Triticum durum Pferdebohnen Vicia faba Weinrebe Vitis vinifera

Zea mays

Mais



a) von der Pflanzenart und -sorte,

b) vom Zeitpunkt der Applikation, bezogen auf das Entwicklungsstadium der Pflanze und von der Jahreszeit,

c) von dem Applikationsort und -verfahren (z. B. Samenbeize, Bodenbehandlung, Blattapplikation oder Stamminjektion bei Bäumen).

d) von klimatischen Faktoren, z. B. Temperatur, Niederschlagsmenge, außerdem auch Tageslänge und Lichtintensität.

15

25

30

35

65

e) von der Bodenbeschaffenheit (einschließlich Düngung),

f) von der Formulierung bzw. Anwendungsform des Wirkstoffs und schließlich

g) von der angewendeten Konzentration der aktiven Substanz.

Aus der Reihe der verschiedenartigen Anwendungsmöglichkeiten der Pflanzenwachstumsregulatoren der Formel I im Pflanzenanbau, in der Landwirtschaft und im Gartenbau, werden einige nachstehend erwähnt.

A. Mit den erfindungsgemäß verwendbaren Verbindungen läßt sich das vegetative Wachstum der Pflanzen stark hemmen, was sich insbesondere in einer Reduzierung des Längenwachstums äußert.

Die behandelten Pflanzen weisen demgemäß einen gedrungenen Wuchs aus; außerdem ist eine dunklere Blattfärbung zu beobachten.

Als vorteilhaft für die Praxis erweist sich eine verminderte Intensität des Wachstums von Gräsern sowie lageranfälligen Kulturen wie Getreide, Mais, Sonnenblumen und Soja. Die dabei verursachte Halmverkürzung und Halmverstärkung verringern oder beseitigen die Gefahr des "Lagerns" (des Umknickens) von Pflanzen unter ungünstigen Witterungsbedingungen vor der Ernte.

Wichtig ist auch die Anwendung von Wachstumsregulatoren zur Hemmung des Längenwachstums und zur zeitlichen Veränderung des Reifeverlaufs bei Baumwolle. Damit wird ein vollständig mechanisiertes Beernten dieser wichtigen Kulturpflanze ermöglicht.

Bei Obst- und anderen Bäumen lassen sich mit den Wachstumsregulatoren Schnittkosten einsparen. Außerdem kann die Alternanz von Obstbäumen durch Wachstumsregulatoren gebrochen werden.

Durch Anwendung von Wachstumsregulatoren kann auch die seitliche Verzweigung der Pflanzen vermehrt oder gehemmt werden. Daran besteht Interesse, wenn z. B. bei Tabakpflanzen die Ausbildung von Seitentrieben (Geiztrieben) zugunsten des Blattwachstums gehemmt werden soll.

Mit Wachstumsregulatoren läßt sich beispielsweise bei Winterraps auch die Frostresistenz erheblich erhöhen. Dabei werden einerseits das Längenwachstum und die Entwicklung einer zu üppigen (und dadurch besonders frostanfälligen) Blatt- bzw. Pflanzenmasse gehemmt. Andererseits werden die jungen Rapspflanzen nach der Aussaat und vor dem Einsetzen der Winterfröste trotz günstiger Wachstumsbedingungen im vegetativen Entwicklungsstadium zurückgehalten. Dadurch wird auch die Frostgefährdung solcher Pflanzen beseitigt, die zum vorzeitigen Abbau der Blühhemmung und zum Übergang in die generative Phase neigen. Auch bei anderen Kulturen, z. B. Wintergetreide, ist es vorteilhaft, wenn die Bestände durch Behandlung mit den erfindungsgemäßen Verbindungen im Herbst zwar gut bestockt werden, aber nicht zu üppig in den Winter hineingehen. Dadurch kann der erhöhten Frostempfindlichkeit und — wegen der relativ geringen Blatt bzw. Pflanzenmasse — dem Befall mit verschiedenen Krankheiten (z. B. Pilzkrankheit) vorgebeugt werden.

B. Mit den Wachstumsregulatoren lassen sich Mehrerträge sowohl an Pflanzenteilen als auch an Pflanzeninhaltsstoffen erzielen. So ist es beispielsweise möglich, das Wachstum größerer Mengen an Knospen, Blüten, Blättern, Früchten, Samenkörnern, Wurzeln und Knollen zu induzieren, den Gehalt an Zucker in Zuckerrüben, Zuckerrohr sowie Citrusfrüchten zu erhöhen, den Proteingehalt in Getreide oder Soja zu steigern oder Gummibäume zum vermehrten Latexfluß zu stimulieren.

Dabei können die Verbindungen der Formel I Ertragssteigerungen durch Eingriffe in den pflanzlichen Stoffwechsel bzw. durch Förderung oder Hemmung des vegetativen und/oder des generativen Wachstums verursachen.

C. Mit Pflanzenwachstumsregulatoren lassen sich schließlich sowohl eine Verkürzung bzw. Verlängerung der Entwicklungsstadien als auch eine Beschleunigung bzw. Verzögerung der Reife der geernteten Pflanzenteile vor oder nach der Ernte erreichen.

Von wirtschaftlichem Interesse ist beispielsweise die Ernteerleichterung, die durch das zeitlich konzentrierte Abfallen oder Vermindern der Haftfestigkeit am Baum bei Citrusfrüchten, Oliven oder bei anderen Arten und Sorten von Kern-, Stein- und Schalenobst ermöglicht wird. Derselbe Mechanismus, d. h. die Förderung der Ausbildung von Trenngewebe zwischen Frucht-, bzw. Blatt,- und Sproßteil der Pflanze ist auch für ein gut kontrollierbares Entblättern von Nutzpflanzen wie beispielsweise Baumwolle wesentlich.

D. Mit Wachstumsregulatoren kann weiterhin der Wasserverbrauch von Pflanzen reduziert werden. Durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Substanzen läßt sich die Intensität der Bewässerung reduzieren und damit eine kostengünstigere Bewirtschaftung durchführen, weil u. a.

- die Öffnungsweite der Stomata reduziert wird,

- eine dickere Epidermis und Cuticila ausgebildet werden,

- die Durchwurzelung des Bodens verbessert wird und

- das Mikroklima im Pflanzenbestand durch einen kompakteren Wuchs günstig beeinflußt wird.

Besonders gut eignen sich Verbindungen I zur Halmverkürzung von Kulturpflanzen wie Gerste, Raps und Weizen.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Wirkstoffe der Formel I können den Kulturpflanzen sowohl vom Samen her (als Saatgutbeizmittel) als auch über den Boden, d. h. durch die Wurzel sowie — besonders bevorzugt — durch Spritzung über das Blatt zugeführt werden.

Die Aufwandmenge an Wirkstoff ist infolge der hohen Pflanzenverträglichkeit nicht kritisch. Die optimale

Aufwandmenge variiert je nach Bekämpfungsziel, Jahreszeit, Zielpflanzen und Wachstumsstadien.

Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Wirkstoffmengen von 0.001 bis 50 g, vorzugsweise 0.01 bis 10 g, je Kilogramm Saatgut benötigt.

Für die Blatt- und Bodenbehandlung sind im allgemeinen Gaben von 0.001 bis 10 kg/ha, bevorzugt 0.01 bis

3 kg/ha, insbesondere 0.01 bis 0.5 kg/ha als ausreichend zu betrachten.

Zur Verbreiterung des Wirkungsspektrums und zur Erzielung synergistischer Effekte können die Verbindungen der Formel I mit zahlreichen Vertretern anderer herbizider oder wachstumsregulierender Wirkstoffgruppen gemischt und gemeinsam ausgebracht werden. Beispielsweise kommen als Mischungspartner Diazine, 4H-3,1-Benzoxazinderivate, Benzothiadiazinone, 2,6-Dinitroaniline, N-Phenylcarbamate, Thiolcarbamate, Halogencarbonsäuren, Triazine, Amide, Harnstoffe, Diphenylether, Triazinone, Uracile, Benzofuranderivate, Cyclohexan-1,3-dionderivate, die in 2-Stellung z. B. eine Carboxy- oder Carbimino-Gruppe tragen, Chinolincarbonsäurederivate, Imidazolinone, Sulfonamide, Sulfonylharnstoffe, Aryloxy- bzw. Heteroaryloxy-phenoxypropionsäuren sowie deren Salze, Ester und Amide und andere in Betracht.

Außerdem kann es von Nutzen sein, die Verbindungen der Formel I allein oder in Kombination mit anderen Herbiziden auch noch mit weiteren Pflanzenschutzmitteln gemischt gemeinsam auszubringen, beispielsweise mit Mitteln zur Bekämpfung von Schädlingen oder phytopathogenen Pilzen bzw. Bakterien. Von Interesse ist ferner die Mischbarkeit mit Mineralsalzlösungen, welche zur Behebung von Ernährungs- und Spurenelementmängeln eingesetzt werden. Es können auch nichtphytotoxische Öle und Ölkonzentrate zugesetzt werden.

### Synthesebeispiele

Synthese von Verbindungen der allgemeinen Formel VI

### Beispiel 1

3-Phenoxy-3-phenyl-2-hydroxybuttersäuremethylester

28.2 g (0,3 mol) Phenol und 19.2 g (0,1 mol) 3-Phenyl-2,3-epoxybuttersäuremethylester werden zusammen 6 Stunden auf 100°C erhitzt. Nach Abdestillieren des überschüssigen Phenols am Hochvakuum und chromatographischer Reinigung des Rückstands an Kieselgel mit Hexan/Essigestergemischen erhält man 17,9 g eines schwach gelben Öls.

Ausbeute: 62,5%

10

30

35

45

55

60

#### Beispiel 2

### 3-(4-Bromphenyl)oxy-3-phenyl-2-hydroxybuttersäuremethylester

1,9 g (0,3 mol) 4-Bromphenol und 19,2 g (0,1 mol) 3-Phenyl-2,3-epoxybuttersäuremethylester werden 8 h bei 100°C und 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abdestillieren des überschüssigen Phenols wird der Rückstand mittels Flash-Chromatographie (Kieselgel, n-Hexan-Essigester 9:1) gereinigt. Man erhält 7,2 g eines weißen Feststoffes.

50 Ausbeute: 20%

Fp.: 133-135°C

Analog wurden die in Tabelle 1 genannten Verbindungen hergestellt:

Tabelle 1

Zwischenprodukte der Formel VIa mit R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>

10

15

20

25

30

35

45

50

55

60

	R <sup>6</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	Fp. [°C]
1.1	Phenyl	Phenyl	Methyl	Öl
1.2	4-Bromphenyl	Phenyl	Methyl	130-133
1.3	Phenyl	Methyl	Methyl	
1.4	Phenyl	Phenyl	i-Propyl	
1.5	2-Fluorphenyl	Phenyl	Methyl	
1.6	3-Fluorphenyl	Phenyl	Methyl	Ö1
1.7	4-Fluorphenyl	Phenyl	Methyl	Öl
1.8	4-Chlorphenyl	Phenyl	Methyl	
1.9	4-Nitrophenyl	Phenyl	Methyl	
1.10	4-Methylphenyl	Phenyl	Methyl	Öl
1.11	Phenyl	2-Fluorphenyl	Methyl	
1.12	Phenyl	3-Methoxyphenyl	Methyl	
1.13	Phenyl	4-i-Propylphenyl	Methyl	
1.14	Phenyl	2-Methylphenyl	Methyl	-
1.15	Phenyl	3-Nitrophenyl	Methyl	
1.16	Phenyl	4-Bromphenyl	Methyl	
1.17	Phenyl	2-Furyl	Methyl	
1.18	Phenyl	2-Thienyl	Methyl	Ö1
1.19	Phenyl	3-Furyl	Methyl	
1.20	Phenyl	3-Thienyl	Methyl	
1.21	3-Methylphenyl	Phenyl	Methyl	Öl ·
1.22	2-Methylphenyl	Phenyl	Methyl	Öl
1.23	4-i-Propylphenyl	Phenyl	Methyl	Ö1
1.24	Phenyl	4-Chlorphenyl	Methyl	Ö1

Synthese von Verbindungen der allgemeinen Formel I

### Beispiel 3

3-Phenoxy-3-phenyl-2-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)oxybuttersäuremethylester

4.4 g (15.4 mmol) 3-Phenoxy-3-phenyl-2-hydroxybuttersäuremethylester (Verb. 1.1) werden in 40 ml Dimethylformamid gelöst und mit 0,46 g (18.4 mmol) Natriumhydrid versetzt. Man rührt 1 Stunde und gibt dann 3,4 g (15.4 mmol) 4,6-Dimethoxy-2-methylsulfonylpyrimidin zu. Nach 24 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wird vorsichtig mit 10 ml Wasser hydrolisiert, mit Essigsäure ein pH-Wert von 5 eingestellt und das Lösungsmittel am Hochvakuum abdestilliert. Der Rückstand wird in 100 ml Essigester aufgenommen, mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wird mit 10 ml Methyl-t-butylet-



her versetzt und der gebildete Niederschlag abgesaugt. Nach dem Trocknen verbleiben 1,6 g eines weißen Pulvers.

Ausbeute: 24.5% Fp.: 143-145°C

10

20

35

40

45

55

60

65

#### Beispiel 4

### 3-Phenoxy-3-phenyl-2-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)oxybuttersäure

1,3 g 3-Phenoxy-3-phenyl-2-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)oxybuttersäuremethylester (Bsp. 3) werden in 20 ml MeOH und 40 ml Tetrahydrofuran gelöst und mit 3,7 g 10% NaOH-Lösung versetzt. Man rührt 6 Stunden bei 60°C und 12 Stunden bei Raumtempertur, destilliert die Lösungsmittel im Vakuum ab und nimmt den Rückstand in 100 ml Wasser auf. Nicht umgesetzter Ester wird mit Essigester extrahiert. Anschließend stellt man die Wasserphase mit verdünnter Salzsäure auf pH 1—2 und extrahiert mit Essigester. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat und Abdestillieren des Lösungsmittels verbleiben 1,0 g eines weißen Pulvers.

Ausbeute: 79,7% Fp.: 50-55°C

### Beispiel 5

### 3-Phenoxy-3-phenyl-2-[(4,6-dimethoxypyrmidin-2-yl)thio]buttersäuremethylester

7.2 g (25 mmol) 3-Phenoxy-3-phenyl-2-hydroxybuttersäuremethylester (Verb. 1.1) werden in 50 ml Dichlormethan gelöst, 3 g (30 mmol) Triethylamin zugegeben und unter Rühren 3,2 g (28 mmol) Methansulfonsäurechlorid zugetropft. Man rührt 2 Stunden bei Raumtemperatur, wäscht mit Wasser, trocknet über Magnesiumsulfat und engt im Vakuum ein. Der Rückstand wird in 100 ml DMF aufgenommen und bei 0°C zu einer Suspension von 12,9 g (75 mmol) 4,6-Dimethoxpyrimidin-2-thiol und 8,4 g (100 mmol) Natriumhydrogencarbonat in 100 ml DMF getropft. Nach 2 Stunden Rühren bei Raumtemperatur und weiteren 2 Stunden bei 60°C gießt man auf 1 l Eiswasser und saugt den entstandenen Niederschlag ab. Nach Trocknen verbleiben 4,2 g eines weißen Pulvers. Ausbeute: 38%

Analog den obigen Beispielen wurden die in Tabelle 2 genannten Verbindungen hergestellt.

Tabelle 2

Bsp. Nr.	R6	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>1</sup>	Y	Fp. [°C]
2.1	Phenyl	Phenyl	Methyl	OCH <sub>3</sub>	0	100-103
2.2	Phenyl	Phenyl - · ·	Methyl	ОН	0	50-55
2.3	Phenyl	Phenyl - ·	Methyl	OCH <sub>3</sub>	s	
2.4	Phenyl	Phenyl	Methyl	ОН	s	
2.5	Phenyl	Phenyl	i-Propyl	OCH <sub>3</sub>	0	
2.6	Phenyl	Phenyl	i-Propyl	OH	0	
2.7	Phenyl	Methyl	Methyl	OCH <sub>3</sub>	0	
2.8	Phenyl	Methyl	Methyl	OH	0	
2.9	4-Bromphenyl	Phenyl	Methyl	OCH <sub>3</sub>	0	130-135
2.10	4-Bromphenyl	Phenyl	Methyl	ОН	0	155-160
2.11	2-Fluorphenyl	Phenyl	Methyl	OCH <sub>3</sub>	0	128-134

Bsp. Nr.	R <sup>6</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>1</sup>	Y	Fp. [°C]
2.12	2-Fluorphenyl	Phenyl	Methyl	ОН	0	170-171
2.13	3-Fluorphenyl	Phenyl	Methyl	OCH3	0	85- 90
2.14	3-Fluorphenyl	Phenyl	Methyl	ОН	0	
2.15	4-Fluorphenyl	Phenyl	Methyl	OCH <sub>3</sub>	0	115-116
2.16	4-Fluorphenyl	Phenyl	Methyl	ОН	0	
2.17	4-Chlorphenyl	Phenyl	Methyl	OCH <sub>3</sub>	0	Öl
2.18	4-Chlorphenyl	Phenyl	Methyl	ОН	0	1 m. 12
2.19	4-Methylphenyl	Phenyl	Methyl	OCH <sub>3</sub>	0	100-114
2.20	4-Methylphenyl	Phenyl	Methyl	ОН	0	
2.21	4-Nitrophenyl	Phenyl	Methyl	OCH <sub>3</sub>	0	
2.22	4-Nitrophenyl	Phenyl	Methyl	ОН	0	•
2.23	Phenyl	2-Fluorphenyl	Methyl	OCH <sub>3</sub>	0	
2.24	Phenyl	2-Fluorphenyl	Methyl	OH	0	
2.25	Phenyl	3-Methoxyphenyl	Methyl	OCH <sub>3</sub>	0	Öl
2.26	Phenyl	3-Methoxyphenyl	Methyl	OH	0	Ö1
2.27	Phenyl	4-i-Propylphenyl	Methyl	OCH <sub>3</sub>	0	
2.28	Phenyl	4-i-Propylphenyl	Methyl	OH	0	
2.29	Phenyl	4-Bromphenyl	Methyl.	OCH <sub>3</sub>	0	·
2.30	Phenyl	4-Bromphenyl	Methyl	ОН	0	
2.31	Phenyl	2-Furyl	Methyl	OCH <sub>3</sub>	0	
2.32	Phenyl	2-Furyl	Methyl	ОН	0	
2.33	Phenyl	3-Furyl	Methyl	OCH <sub>3</sub>	0	
2.34	Phenyl	3-Furyl	Methyl	ОН	0	
2.35	Phenyl	2-Thienyl	Methyl	OCH <sub>3</sub>	0	
2.36	Phenyl .	2-Thienyl	Methyl	ОН	0	
2.37	Phenyl	3-Thienyl	Methyl	OCH <sub>3</sub>	0	
2.38	Phenyl	3-Thienyl	Methyl	OH	0	
2.39	3-Methylphenyl	Phenyl	Methyl	OCH <sub>3</sub>	0	155
2.40	3-Methylphenyl	Phenyl	Methyl	OH	0	
2.41	4-i-Propyl- phenyl	Phenyl	Methyl	OCH <sub>3</sub>	0	130-131
2.42	4-i-Propyl- phenyl	Phenyl	Methyl	ОН	0	> 230
2.43	Phenyl	4-Chlorphenyl	Methyl	OCH <sub>3</sub>	0	
2.44	Phenyl	4-Chlorphenyl	Methyl	OH	0	
2.45	Phenyl	2-Methylphenyl	Methyl	OCH <sub>3</sub>	0	179-180
2.46	Phenyl	2-Methylphenyl	Methyl	OH	0	
2.47	2-Methylphenyl	Phenyl	Methyl	OCH <sub>3</sub>	0	95-114
2.48	2-Methylphenyl	Phenyl	Methyl	ОН	0	

### Anwendungsbeispiele

Die herbizide Wirkung der 3-(Het)aryloxy(thio)-Carbonsäurederivate der allgemeinen Formel I wird durch folgende Gewächshausversuche gezeigt:

Als Kulturgefäße dienten Plastikblumentöpfe mit lehmigem Sand mit etwa 3,0% Humus als Substrat. Die

Samen der Testpflanzen werden nach Arten getrennt eingesät.

Bei Vorauslausbehandlung wurden die in Wasser suspendierten oder emulgierten Wirkstoffe direkt nach Einsaat mittels sein verteilender Düsen aufgebracht. Die Gefäße wurden leicht beregnet, um Keimung und Wachstum zu fördern, und anschließend mit durchsichtigen Plastikhauben abgedeckt, bis die Pflanzen angewachsen waren. Diese Abdeckung bewirkt ein gleichmäßiges Keimen der Testpflanzen, sofern dies nicht durch die Wirkstoffe beeinträchtigt wurde.

Zum Zweck der Nachauflaufbehandlung werden die Testpflanzen je nach Wuchsform erst bis zu einer Wuchshöhe 3 bis 15 cm angezogen und erst dann mit den in Wasser suspendierten oder emulgierten Wirkstoffen behandelt. Die Testpflanzen werden dafür entweder direkt gesät und in den gleichen Gefäßen aufgezogen oder sie werden erst als Keimpflanzen getrennt angezogen und einige Tage vor der Behandlung in die Versuchsgefäße verpflanzt. Die Aufwandmenge für die Nachauflaufbehandlung beträgt 0,5 bzw. 0,25 kg/ha a.S. (aktive Substanz).

Die Pflanzen wurden artenspezifisch bei Temperaturen von 10-25°C bzw. 20-35°C gehalten. Die Versuchsperiode erstreckt sich über 2 bis 4 Wochen. Während dieser Zeit wurden die Pflanzen gepflegt und ihre Reaktion auf die einzelnen Behandlungen wurde ausgewertet.

Bewertet wurde nach einer Skala von 0 bis 100. Dabei bedeutet 100 kein Aufgang der Pflanzen bzw. völlige Zerstörung zumindest der oberirdischen Teile und 0 keine Schädigung oder normaler Wachstumsverlauf. Die in den Gewächshausversuchen verwendeten Pflanzen setzen sich aus folgenden Arten zusammen:

25	Lateinischer Name	Deutscher Name	Englischer Name
	Amaranthus retroflexus	Zurückgekrümmter Fuchsschwanz	redroot pigweed
30	Polygonum persicaria	Flohknöterich	redshank
	Solanum nigrum	Schwarzer Nachtschatten	black nightshade

Mit 0,5 und 0,25 kg/ha a.S. im Nachauflaufverfahren eingesetzt lassen sich mit Beispiel Nr. 2.2 breitblättrige unerwünschte Pflanzen sehr gut bekämpfen.

#### Patentansprüche

1.3-(Het)aryloxy(thio)-Carbonsäure-derivate der allgemeinen Formel I,

in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

- a) Wasserstoff;
- b) eine Succinylimidoxygruppe;
- c) ein über ein Stickstoffatom verknüpfter 5gliedriger Heteroaroinat, enthaltend zwei bis drei Stickstoffatome, welcher ein bis zwei Halogenatome und/oder ein bis zwei der folgenden Reste tragen kann:  $C_1-C_4$ -Alkyl,  $C_1-C_4$ -Halogenalkyl,  $C_1-C_4$ -Alkoxy,  $C_1-C_4$ -Halogenalkoxy und/oder  $C_1-C_4$ -Alkylthio:
- d) einen Rest

65

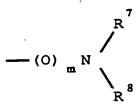
60

35

40

45

50



in dem in für 0 oder 1 steht und  $R^7$  und  $R^8$ , die gleich oder unterschiedlich sein können, die folgende Bedeutung haben:

Wasserstoff;

 $C_1-C_8$ -Alkyl,  $C_3-C_6$ -Alkenyl,  $C_3-C_6$ -Alkinyl,  $C_3-C_{12}$ -Cycloalkyl, wobei diese Reste jeweils ein bis fünf Halogenatome und/oder ein bis zwei der folgenden Gruppen tragen können:  $C_1-C_4$ -Alkoxy,  $C_3-C_6$ -Alkenyloxy,  $C_3-C_6$ -Alkinyloxy,  $C_1-C_4$ -Alkylthio,  $C_3-C_6$ -Alkenylthio,  $C_3-C_6$ -Alkinyloxy,  $C_1-C_4$ -Alkylcarbonyl,  $C_3-C_6$ -Alkenyloxycarbonyl,  $C_3-C_6$ -Alkinyloxycarbonyl,  $C_3-C_6$ -Alkinyloxycarbonyl,  $C_3-C_6$ -Alkinyloxycarbonyl,  $C_3-C_6$ -Alkylcarbonyl,  $C_3-C_6$ -Alkyl, Phenyl, ein oder mehrfach durch Halogen, Nitro, Cyano,  $C_1-C_4$ -Alkyl,  $C_1-C_4$ -Alkoxy,  $C_1-C_4$ -Alkoxy,  $C_1-C_4$ -Alkyl, oder  $C_1-C_4$ -Alkylthio substituiertes Phenyl;

Phenyl, das durch einen oder mehrere der folgenden Reste substituiert sein kann: Halogen, Nitro, Cyano,  $C_1 - C_4$ -Alkyl,  $C_1 - C_4$ -Halogenalkyl,  $C_1 - C_4$ -Alkoxy,  $C_1 - C_4$ -Halogenalkoxy oder  $C_1 - C_4$ -Al-

20

25

30

35

40

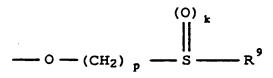
55

60

kylthio;

 $R^7$  und  $R^8$  gemeinsam eine zu einem Ring geschlossene, optionell substituierte  $C_4-C_7$ -Alkylenkette oder gemeinsam eine zu einem Ring geschlossene, optionell substituierte  $C_3-C_6$ -Alkylenkette mit einem Heteroatom, ausgewählt aus der Gruppe Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff;

e) R' ferner eine Gruppe



in der R<sup>9</sup> für  $C_1-C_4$ -Alkyl, Phenyl, ein- oder mehrfach durch Halogen, Nitro, Cyano,  $C_1-C_4$ -Alkyl,  $C_1-C_4$ -Halogenalkyl,  $C_1-C_4$ -Alkoxy,  $C_1-C_4$ -Halogenalkoxy oder  $C_1-C_4$ -Akylthio substituiertes Phenyl,  $C_1-C_4$ -Halogenalkyl,  $C_3-C_6$ -Alkenyl oder  $C_3-C_6$ -Alkinyl steht, p die Werte 1, 2, 3 oder 4 und k die Werte 0, 1 oder 2 annehmen kann.

f) einen Rest OR<sup>10</sup>, worin R<sup>10</sup> bedeutet:
 i) Wasserstoff, ein Alkalimetallkation, das Äquivalent eines Erdalkalimetallkations, das Ammoniumkation oder ein organisches Ammoniumion;

ii) eine  $C_3 - C_{12}$ -Cycloalkylgruppe, welche ein bis drei  $C_1 - C_4$ -Alkylreste tragen kann;

iii) eine  $C_1 - C_{10}$ -Alkylgruppe, welche ein bis fünf Halogenatome und/oder einen der folgenden Reste tragen kann:

 $C_1-C_4$ -Alkoxy,  $C_1-C_4$ -Alkylthio, Cyano,  $C_1-C_8$ -Alkylcarbonyl,  $C_3-C_{12}$ -Cycloalkyl,  $C_1-C_8$ -Alkoxycarbonyl, Phenyl, Phenoxy oder Phenylcarbonyl, wobei die aromatischen Reste ihrerseits jeweils ein bis fünf Halogenatome und/oder ein bis drei der folgenden Reste tragen können:

 $C_1 - C_4$ -Alkyl,  $C_1 - C_4$ -Halogenalkyl,  $C_1 - C_4$ -Alkoxy,  $C_1 - C_4$ -Halogenalkoxy und/oder  $C_1 - C_4$ -Alkylthio;

iv) eine  $C_1-C_{10}$ -Alkylgruppe, welche ein bis fünf Halogenatome tragen kann und einen der folgenden Reste trägt: ein 5gliedriger Heteroaromat, enthaltend ein bis drei Stickstoffatome, oder ein 5gliedriger Heteroaromat enthaltend ein Stickstoffatom und ein Sauerstoff- oder Schwefelatom, welche ein bis vier Halogenatome und/oder ein bis zwei der folgenden Reste tragen können:  $C_1-C_4$ -Alkyl,  $C_1-C_4$ -Halogenalkyl,  $C_1-C_4$ -Alkoxy,  $C_1-C_4$ -Halogenalkoxy und/oder  $C_1-C_4$ -Alkylthio;

v) eine  $C_2$ — $C_6$ -Alkylgruppe, welche in der 2-Position einen der folgenden Reste trägt:  $C_1$ — $C_6$ -Alkoxyimino,  $C_3$ — $C_6$ -Alkenyloxyimino,  $C_3$ — $C_6$ -Halogenalkenyloxyimino oder Benzyloxyimino;

vi) eine C<sub>3</sub>—C<sub>6</sub>-Alkenyl- oder eine C<sub>3</sub>—C<sub>6</sub>-Alkinylgruppe, wobei diese Gruppen ihrerseits ein bis fünf Halogenatome tragen können;

vii) ein Phenylrest, welcher ein bis fünf Halogenatome und/oder ein bis drei der folgenden Reste tragen kann:

 $C_1 - C_4$ -Alkyl,  $C_1 - C_4$ -Halogenalkyl,  $C_1 - C_4$ -Alkoxy,  $C_1 - C_4$ -Halogenalkoxy und/oder  $C_1 - C_4$ -Akylthio;

viii) ein über ein Stickstoffatom verknüpfter 5gliedriger Heteroaromat, enthaltend ein bis drei Stickstoffatome, welcher ein bis zwei Halogenatome und/oder ein bis zwei der folgenden Reste tragen kann:  $C_1-C_4$ -Alkyl,  $C_1-C_4$ -Halogenalkyl,  $C_1-C_4$ -Alkoxy,  $C_1-C_4$ -Halogenalkoxy und/

oder  $C_1 - C_4$ -Alkylthio; ix) eine Gruppe

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

$$---N = C <_{R}^{R^{11}}$$

worin R<sup>11</sup> und R<sup>12</sup>, die gleich oder verschieden sein können, bedeuten:

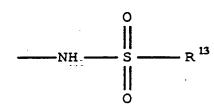
 $C_1 - C_{10}$ -Alkyl,  $C_3 - C_6$ -Alkenyl,  $C_3 - C_6$ -Alkinyl,  $C_3 - C_7$ -Cycloalkyl, wobei diese Reste einen  $C_1 - C_4$ -Alkoxy-,  $C_1 - C_4$ -Alkylthio und/oder einen Phenylrest tragen können;

Phenyl, das durch einen oder mehrere der folgenden Reste substituiert sein kann:

Halogen, Nitro, Cyano,  $C_1 - C_4$ -Alkyl,  $C_1 - C_4$ -Halogenalkyl,  $C_1 - C_4$ -Alkoxy,  $C_1 - C_4$ -Halogenalkoxy oder  $C_1 - C_4$ -Alkylthio;

oder  $R^{11}$  und  $R^{12}$  bilden gemeinsam eine  $C_3-C_{12}$ -Alkylenkette, welche ein bis drei  $C_1-C_4$ -Alkylgruppen tragen kann;

g) oder R1 bildet einen Rest



in dem R13 bedeutet:

 $C_1 - C_4$ -Alkyl,  $C_3 - C_6$ -Alkenyl,  $C_3 - C_6$ -Alkinyl,  $C_3 - C_7$ -Cycloalkyl, wobei diese Reste einen  $C_1 - C_4$ -Alkoxy-,  $C_1 - C_4$ -Alkylthio und/oder einen Phenylrest tragen können;

Phenyl, das durch ein bis fünf Halogenatome und/oder durch ein bis drei der folgenden Reste substituiert sein kann: Halogen, Nitro, Cyano,  $C_1-C_4$ -Alkyl,  $C_1-C_4$ -Halogenalkyl,  $C_1-C_4$ -Alkylthio;

 $R^2$  Halogen,  $C_1-C_4$ -Alkyl,  $C_1-C_4$ -Halogenalkyl,  $C_1-C_4$ -Alkoxy,  $C_1-C_4$ -Halogenalkoxy oder  $C_1-C_4$ -Alkylthio;

X Stickstoff oder CR<sup>14</sup>, wobei R<sup>14</sup> Wasserstoff bedeutet oder zusammen mit R<sup>3</sup> eine 3- bis 4gliedrige Alkylen- oder Alkenylenkette bildet, in der jeweils eine Methylengruppe durch Sauerstoff ersetzt ist;

 $R^3$  Halogen,  $C_1 - C_4$ -Alkyl,  $C_1 - C_4$ -Halogenalkyl,  $C_1 - C_4$ -Alkoxy,  $C_1 - C_4$ -Halogenalkoxy,  $C_1 - C_4$ -Alkylthio oder  $R^3$  ist mit  $R^{14}$  wie oben angegeben zu einem 5- oder 6gliedrigen Ring verknüpft;

 $R^4$  eine  $C_1 - C_{10}$ -Alkylgruppe, welche ein bis fünf Halogenatome und/oder einen der folgenden Reste tragen kann:

 $C_1-C_4$ -Alkoxy,  $C_1-C_4$ -Alkylthio, Cyano,  $C_1-C_8$ -Alkylcarbonyl,  $C_1-C_8$ -Alkoxycarbonyl, Phenoxy oder Phenylcarbonyl, wobei die Phenylreste ihrerseits ein bis fünf Halogenatome und/oder einen bis drei der folgenden Reste tragen können:  $C_1-C_4$ -Alkyl,  $C_1-C_4$ -Halogenalkyl,  $C_1-C_4$ -Alkoxy,  $C_1-C_4$ -Halogenalkoxy und/oder  $C_1-C_4$ -Alkylthio;

eine  $C_1-C_{10}$ -Alkylgruppe, welche ein bis fünf Halogenatome tragen kann und einen der folgenden Reste trägt: ein fünfgliedriger Heteroaromat, enthaltend ein bis drei Stickstoffatome und/oder ein Schwefel- oder Sauerstoffatom, welcher ein bis vier Halogenatome und/oder einen bis zwei der folgenden Reste tragen kann:  $C_1-C_4$ -Alkyl,  $C_1-C_4$ -Halogenalkyl,  $C_1-C_4$ -Alkoxy,  $C_1-C_4$ -Halogenalkoxy,  $C_1-C_4$ -Alkylthio und/oder Phenyl;

eine  $C_3-C_{12}-C$ ycloalkyl- oder  $C_3-C_{12}-C$ ycloalkenylgruppe, die ein Sauerstoff- oder Schwefelatom enthalten kann und ein bis fünf Halogenatome und/oder einen der folgenden Reste tragen kann:  $C_1-C_4$ -Alkyl,  $C_1-C_4$ -Alkoxy,  $C_1-C_4$ -Alkylthio, Cyano,  $C_1-C_8$ -Alkylcarbonyl,  $C_1-C_8$ -Alkoxycarbonyl, Phenoxy oder Phenylcarbonyl, wobei die Phenylreste ihrerseits ein bis fünf Halogenatome und/oder einen bis drei der folgenden Reste tragen können:  $C_1-C_4$ -Alkyl,  $C_1-C_4$ -Halogenalkyl,  $C_1-C_4$ -Alkoxy,  $C_1-C_4$ -Halogenalkoxy und/ oder  $C_1-C_4$ -Alkylthio;

eine  $C_3-C_6$ -Alkenyl- oder eine  $C_3-C_6$ -Alkinylgruppe, welche jeweils ein bis fünf Halogenatome und/oder einen der folgenden Reste tragen kann:  $C_1-C_4$ -Alkyl,  $C_1-C_4$ -Alkoxy,  $C_1-C_4$ -Alkylthio, Cyano,  $C_1-C_8$ -Alkylcarbonyl,  $C_1-C_8$ -Alkoxycarbonyl, Phenoxy oder Phenylcarbonyl, wobei die Phenylreste ihrerseits ein bis fünf Halogenatome und/oder einen bis drei der folgenden Reste tragen können:

 $C_1 - C_4$ -Alkyl,  $C_1 - C_4$ -Halogenalkyl,  $C_1 - C_4$ -Alkoxy,  $C_1 - C_4$ -Halogenalkoxy und/oder  $C_1 - C_4$ -Alkylthio:

ein fünf- oder sechsgliedriger Heteroaromat, enthaltend ein bis drei Stickstoffatome und/oder ein Schwefel- oder Sauerstoffatom, welcher ein bis vier Halogenatome und/oder einen bis zwei der folgenden Reste tragen kann:  $C_1 - C_4$ -Alkyl,  $C_1 - C_4$ -Halogenalkyl,  $C_1 - C_4$ -Alkoxy,  $C_1 - C_4$ -Halogenalkoxy,  $C_1 - C_4$ -Alkylthio, Phenoxy oder Phenylcarbonyl, wobei die Phenylreste ihrerseits ein bis

fünf Halogenatome und/oder einen bis drei der folgenden Reste tragen können:  $C_1 - C_4$ -Alkyl,  $C_1 - C_4$ -Alkoxy,  $C_1 - C_4$ -Alkoxy,  $C_1 - C_4$ -Alkoxy,  $C_1 - C_4$ -Alkoxy,  $C_1 - C_4$ -Alkylthio;

Phenyl oder Naphthyl, die durch einen oder mehrere der folgenden Reste substituiert sein können: Halogen, Nitro, Cyano, Hydroxy,  $C_1 - C_4$ -Alkyl,  $C_1 - C_4$ -Halogenalkyl,  $C_1 - C_4$ -Alkoxy,  $C_1 - C_4$ -Halogenalkoxy, Phenoxy,  $C_1 - C_4$ -Alkylthio, Amino,  $C_1 - C_4$ -Alkylamino oder  $C_1 - C_4$ -Dialkylamino;

 $R^4$  und  $R^5$  bilden zusammen mit dem benachbarten Kohlenstoffatom einen 3- bis 8gliedrigen Ring, der ein Sauerstoff- oder Schwefelatom enthalten kann und einen bis drei der folgenden Reste tragen kann:  $C_1-C_4$ -Alkyl, Halogen,  $C_1-C_4$ -Halogenalkyl,  $C_1-C_4$ -Alkoxy,  $C_1-C_4$ -Halogenalkoxy und/oder  $C_1-C_4$ -Akylthio;

 $R^5$  Wasserstoff,  $C_1-C_4$ -Alkyl,  $C_3-C_6$ -Alkenyl,  $C_3-C_6$ -Alkinyl,  $C_3-C_7$ -Cycloalkyl,  $C_1-C_4$ -Halogenalkyl,  $C_1-C_4$ -Alkoxyalkyl,  $C_1-C_4$ -Alkylthioalkyl, Phenyl oder  $R^5$  ist mit  $R^4$  wie oben angegeben zu

einem 3- bis 8gliedrigen Ring verknüpft;

R<sup>6</sup> Phenyl oder Naphthyl, das durch einen oder mehrere der folgenden Reste substituiert sein kann: Halogen, Nitro, Cyano, Hydroxy, Amino,  $C_1-C_4$ -Alkyl,  $C_1-C_4$ -Halogenalkyl,  $C_1-C_4$ -Alkoxy,  $C_1-C_4$ -Halogenalkoxy, Phenoxy,  $C_1-C_4$ -Alkylthio,  $C_1-C_4$ -Alkylamino oder  $C_1-C_4$ -Dialkylamino; ein fünf- oder sechsgliedriger Heteroaromat, enthaltend ein bis drei Stickstoffatome und/oder ein Schwefel- oder Sauerstoffatom, welcher ein bis vier Halogenatome und/oder einen bis zwei der folgenden Reste tragen kann:  $C_1-C_4$ -Alkyl,  $C_1-C_4$ -Halogenalkyl,  $C_1-C_4$ -Alkoxy,  $C_1-C_4$ -Halogenalkyl,  $C_1-C_4$ -Alkylthio, Phenyl, Phenoxy oder Phenylcarbonyl, wobei die Phenylreste ihrerseits ein bis fünf Halogenalkyl,  $C_1-C_4$ -Alkoxy,  $C_1-C_4$ -Alkoxy,  $C_1-C_4$ -Alkyl,  $C_1-C_4$ -Halogenalkyl,  $C_1-C_4$ -Alkoxy,  $C_1-C_4$ -Alkoxy,  $C_1-C_4$ -Alkylthio;

Y Schwefel oder Sauerstoff oder eine Einfachbindung;

Z Schwefel oder Sauerstoff.

2. Aryloxy-Carbonsäurederivate der Formel I gemäß Anspruch 1, in denen Z Sauerstoff, R<sup>6</sup> Phenyl, das wie in Anspruch 1 genannt substituiert sein kann, und R<sup>1</sup> bis R<sup>5</sup>, X und Y die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben.

3. (Het)aryloxy-Carbonsäurederivate der Formel I gemäß Anspruch 1, in der Y und Z Sauerstoff, X CH, R<sup>2</sup>

und R<sup>3</sup> Methoxy bedeuten und R<sup>1</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben.

4. Aryloxy-Carbonsäurederivate der Formel I gemäß den Ansprüchen 1 und 2, in denen Z Sauerstoff, X CH, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> Methoxy, R<sup>6</sup> Phenyl, das wie in Anspruch 1 genannt substituiert sein kann, bedeuten und R<sup>1</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> und X die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben.

5. Aryloxy-Carbonsäurederivate der Formel I gemäß den Ansprüchen 1, 2 und 4, in denen Y und Z Sauerstoff, X CH, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> Methoxy, R<sup>5</sup> Methyl, R<sup>4</sup> und R<sup>6</sup> Phenyl, das wie in Ansprüch 1 genannt substituiert sein kann, bedeuten und R<sup>1</sup> die in Ansprüch 1 genannte Bedeutung hat.

6. Aryloxy-Carbonsäurederivate der Formel 1 gemäß den Ansprüchen 1, 2, 4 und 5, in denen Y und Z Sauerstoff, X CH,  $\mathbb{R}^2$  und  $\mathbb{R}^3$  Methoxy,  $\mathbb{R}^5$  C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkyl,  $\mathbb{R}^4$  und  $\mathbb{R}^6$  Phenyl, das wie in Anspruch 1 genannt substituiert sein kann, und  $\mathbb{R}^1$  OR<sup>10</sup> bedeutet, wobei  $\mathbb{R}^{10}$  die in Anspruch 1 genannte Bedeutung hat.

7. Aryloxy-Carbonsäurederivate der Formel I gemäß Anspruch 1, in der R<sup>4</sup> Methoxy, R<sup>1</sup> OR<sup>10</sup> und R<sup>10</sup> Wasserstoff oder C<sub>1</sub> – C<sub>4</sub>-Alkoxy bedeuten.

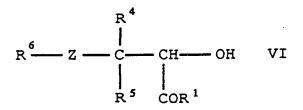
8. Herbizides Mittel, enthaltend eine Verbindung der Formel I gemäß den Ansprüchen 1-7 und übliche inerte Zusatzstoffe.

9. Verfahren zur Bekämpfung unerwünschten Pflanzenwuchses, dadurch gekennzeichnet, daß man eine herbizid wirksame Menge einer Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1 auf die Pflanzen oder deren Lebensraum einwirken läßt.

10. Mittel zur Beeinflussung des Pflanzenwachstums, enthaltend eine Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1 und übliche inerte Zusatzstoffe.

11. Verfahren zur Regulierung des Pflanzenwachstums, dadurch gekennzeichnet, daß man eine bioregulatorisch wirksame Menge einer Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1 auf die Pflanzen oder deren Lebensraum einwirken läßt.

12. 3-(Het)aryloxy(thio)carbonsäurederivate der allgemeinen Formel VI,



in der R<sup>1</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> und Z die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben.

13. Verfahren zur Herstellung von 3-(Het)aryloxy(thio)carbonsäurederivaten der allgemeinen Formel VI, dadurch gekennzeichnet, daß man Epoxide der allgemeinen Formel IV,

65

50

55

60

10

in der R<sup>1</sup>, R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben, mit Alkoholen oder Thiolen der Formel V.

in der R<sup>6</sup> und Z die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben, gegebenenfalls in einem inerten Lösungsmittel und/oder unter Zusatz eines geeigneten Katalysators, zur Reaktion bringt.

14. Verfahren zur Herstellung von 3-(Het)aryloxy(thio)carbonsäurederivaten der allgemeinen Formel I gemäß Anspruch 1, wobei Y Sauerstoff bedeutet, dadurch gekennzeichnet, daß man 3-(Het)aryloxy(thio)-Carbonsäurederivate der allgemeinen Formel IV gemäß Anspruch 13, mit Verbindungen der allgemeinen Formel VII,

in der  $R^{15}$  Halogen oder  $R^{16}SO_2$ — bedeutet, wobei  $R^{16}$   $C_1$ — $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ — $C_4$ -Halogenalkyl oder Phenyl ist, in einem inerten Lösungsmittel unter Zugabe einer Base umsetzt.

15. Verfahren zur Herstellung von 3-(Het)aryloxy(thio)carbonsäurederivaten der allgemeinen Formel 1 gemäß Anspruch 1, wobei Y Schwefel bedeutet, dadurch gekennzeichnet, daß man 3-(Het)aryloxy(thio)-Carbonsäurederivate der allgemeinen Formel VIII,

$$R \stackrel{6}{\longrightarrow} Z \stackrel{R}{\longrightarrow} CH \stackrel{OSO_2R}{\longrightarrow} VIII$$

$$R \stackrel{5}{\longrightarrow} COR^{1}$$

in der die Substituenten die in Anspruch 14 angegebene Bedeutung haben, mit Verbindungen der allgemeinen Formel IX,

in der die Substituenten die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben, zur Reaktion bringt.